Dr. ing. Ludwig Weiß.

Beiträge zur Kenntnis der in Gerste und Malz vorkommenden Phosphorverbindungen.

BEITRÄGE
ZUR KENNTNIS DER IN GERSTE UND MALZ VORKOMMENDEN PHOSPHORVERBINDUNGEN.

DISSERTATION

EINGEREICHT ZUR

ERLANGUNG DER WÜRDE EINES DOKTORS
DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

AN DER

CHEMISCHEN ABTEILUNG

DER

KGL. TECHNISCHEN HOCHSCHULE MÜNCHEN

VON

LUDWIG WEISS,
ERBENDORF, OBERPFALZ.

BIBLIOTHEK

LEIPZIG,
DRUCK VON METZGER & WITTIG
1907.

„Von der Kgl. Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.“

Referent: **Prof. Dr. Karl Lintner.**
Korreferent: **Prof. Dr. Andreas Lipp.**

Tag der mündlichen Prüfung: 21./12. 1906.

Vorliegende Arbeit wurde im gärungschemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule München auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Karl Lintner ausgeführt, dem ich für seine mir durch Rat und Tat gewährte Unterstützung auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank zum Ausdruck bringe.

MEINEN LIEBEN ELTERN

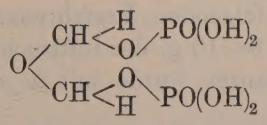
IN DANKBARKEIT GEWIDMET.

Einleitung.

Dank der Bedeutung, welche der Gerste als Rohmaterial für die Brauerei zukommt, haben ihre Bestandteile und deren Funktionen während des Keimens zu eingehenden Untersuchungen speziell in den letzten Jahren Anlaß gegeben, aber alle diese Forschungen zeigen in auffallender und ganz unverkennbarer Weise eine Lücke. Es ist dies die Untersuchung der Form, in welcher sich die Phosphorverbindungen in der Gerste vorfinden.

Und so soll es denn Zweck vorliegender Arbeit sein, über die Phosphorverbindungen der Gerste und des Malzes einen Beitrag zu liefern.

Über die Natur der Phosphorverbindungen in den Pflanzensamen überhaupt herrschten lange Zeit die verschiedensten Ansichten. Ursprünglich glaubte man, in allen Pflanzensamen wäre der Phosphor in Form anorganischer Phosphate enthalten.[1]) Diese Annahme konnte sich so lange halten, bis Verbindungen gefunden wurden, bei denen der Phosphor mit organischen Atomkomplexen verbunden war. So wurden in den Samen Lecithine, Nukleïne, Nukleoproteïde und durch Posternak[2]) auch die durch Kochen mit Schwefelsäure Inosit und Phosphate liefernde Anhydrooxymethylendiphosphorsäure



[1]) Biolog. Zentralblatt 1891, Bd. XI Nr. 9 und 10, S. 270; O. Löw, Über die physiol. Funktionen der Phosphorsäure.

[2]) Comptes rendus vol. CXXXVII, 1903, S. 202.

mit Bestimmtheit nachgewiesen. Und nun knüpfen sich daran weitere Untersuchungen. Iwanoff u. Zaleski,[1]) die der Überzeugung waren, daß ursprünglich der Phosphor sich sowohl in anorganischer, als auch in organischer Form im Samen vorfindet, kamen zu dem Ergebnisse, daß die Natur der Phosphorverbindungen von der Keimung abhängig ist. Sie stellten ihre Versuche derart an, daß sie sowohl einen entsprechend dargestellten Extrakt, als auch die Keimpflanzen selbst mit molybdänsaurem Ammonium und Salpetersäure behandelten. Der dadurch bewirkte, charakteristisch gelbe Niederschlag sollte von anorganischen Phosphaten herrühren, die sich durch die bei Lichtabschluß erfolgende Keimung aus organischen Phosphorverbindungen der Samen gebildet hätten. Die so erhaltenen Werte wurden dann von E. Hart und W. H. Andrews[2]) als viel zu hoch befunden, insofern Salpetersäure im Überschusse eine Abspaltung von Phosphorsäure aus organischen Phosphorverbindungen bewirken sollte. Sie fanden dann auch weit weniger Phosphorsäure, als sie weniger Salpetersäure verwendeten. Aber gerade hierin darf das angewandte Verfahren nicht als einwandfrei gelten. Nach E. Schulze und N. Castoro ist es nämlich sehr wohl möglich, daß die oben gefundenen, niedrigen Resultate von den kleinen Salpetersäuremengen herrührten, die nicht genügten, um bei Gegenwart von organischen Substanzen sämtliche anorganische Phosphate abzuscheiden. Nach ihren angestellten Versuchen sollte endgültig Aufschluß darüber erbracht werden, ob Samen und Keimpflanzen anorganische Phosphate enthalten.[3]) Die von ihnen angewandte Methode beruht darauf, daß sowohl frischgefälltes Tricalciumphosphat, als auch Dicalciumphosphat in einer neutralen Lösung von Ammoniumcitrat löslich ist und die Phosphorsäure aus dieser Lösung durch Magnesiamixtur ausgefällt wird. Sie bedienten sich des folgenden Verfahrens: Eine abgewogene Menge (in der Regel 9—10 g) der lufttrockenen feingepulverten Samen oder Keimpflanzen wurde mit je ca. 100 ccm 1 %iger

[1]) Zeitschrift für physiol. Chemie Bd. XL S. 118.

[2]) American Chemical Journal XXX Nr. 6, Dez. 1903, sowie Bulletin Nr. 238 der NewYork Agricultural-Experiment.-Station.

[3]) Zeitschrift für physiol. Chemie Bd. XLI S. 477.

Salzsäure versetzt. Dadurch ging nach zweistündiger Einwirkung Calciumphosphat und möglicherweise auch Magnesiumphosphat in Lösung, die beide im Filtrate durch Chlorcalcium und Ammoniak ausgefällt wurden. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, sorgfältig ausgewaschen und mit ca. 50 ccm neutralem Ammoniumcitrat übergossen. Nach 24 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde filtriert. Die im Filtrat gelöste Phosphorsäure wurde hernach mit Magnesiamixtur gefällt, zwei Tage stehen gelassen, dann filtriert und mit verdünntem Ammoniak gut nachgewaschen, um schließlich als Magnesiumpyrophosphat bestimmt und berechnet zu werden.

Um zu beweisen, daß die durch Magnesiamixtur ausfallende Phosphorsäure wirklich anorganischer Natur war, schlugen Schulze und Castoro folgenden Weg ein: Es wurden 9—10 g der feingepulverten Keimpflanzen abgewogen und mit soviel verdünnter Chlorcalciumlösung versetzt, daß die Masse von der Flüssigkeit durchfeuchtet war. Nach 24 Stunden wurden ca. 50 ccm Ammoniumcitratlösung hinzugefügt, wiederum einen Tag stehen lassen und alsdann filtriert. Im Filtrate wurde sodann die Phosphorsäure in üblicher Weise mit Magnesiamixtur bestimmt. In diesem Sinne untersuchten Schulze und Castoro

a) folgende Samenarten:

Lupinus angustifolius (blaue Lupine) entschält;
Lens esculenta (Linse);
Vicia Faba (Ackerbohne);
Zea Mais (Mais);
Picea excelsa (Rottanne);
Pinus Laricio (Schwarzkiefer);
Pinus Strobus (Weymutskiefer);
Pinus Cembra (Arve) entschält.

b) folgende Keimpflanzen:

Lens esculenta,
Vicia Faba,
Zea Mais,
Lupinus albus,
Vicia sativa

und stellten fest:

Die untersuchten Samenarten enthalten mit Ausnahme des Samens von Pinus Strobus (Weymutskiefer) keine anorganischen Phosphate; dagegen finden sich solche in den Keimlingen.

Die vorliegende Arbeit wurde nun nach folgenden Gesichtspunkten durchgeführt:

I. Arbeitsmethoden zur Ermittlung der in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur löslichen Phosphorverbindungen — gleichgültig ob organisch oder anorganisch — in der Gerste und im Malze.
   1. Wann wird hierbei das Maximum erreicht?
   2. Welchen Einfluß hat die Keimung auf die Phosphorverbindungen in bezug auf ihre Löslichkeit?
   3. Unter welchen Umständen erhält man möglichst konstante, vergleichbare Werte?

II. Verhalten der Phosphorverbindungen beim Maischen von Gerste und Malz.

III. Keimversuche im Aubryschen Keimkasten.

IV. Über die Natur der in Lösung gegangenen Phosphorverbindungen.
   1. Beweis für deren teilweise anorganische Natur.
   2. Beweis für deren teilweise organische Natur.
   3. Wieviel des durch Ammoniak erzeugten Niederschlages ist gebunden an:
      a) Calcium bzw. Magnesium,
      b) Alkalien?

V. Verhalten der Phosphorverbindungen bei sukzessiver Extraktion mit
   1. Wasser und Alkohol und
   2. Alkohol und Wasser.

VI. Sind bei der Wasserextraktion der Gerste und des Malzes enzymatische Vorgänge im Spiele?

VII. In welchem Umfange werden die Phosphorverbindungen von diesen Vorgängen beeinflußt?

VIII. Über den organisch gebundenen Phosphor im Alkohol- und Ätherextrakt.

IX. Zusammenstellung sämtlicher Resultate.

X. Anhang.

I. Ermittlung der in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur löslichen Phosphorverbindungen in der Gerste und im Malz.

Es war zunächst zu bestimmen, wieviel von der Gesamtphosphorsäure der Gerste bei der Extraktion mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur in Lösung geht. Unter Gesamtphosphorsäure ist jene Menge zu verstehen, welche man bei der üblichen Veraschung der Gerste findet. Diese Menge schließt natürlich auch jenen Anteil ein, welcher aus organischem Phosphor durch Oxydation entstanden ist. Ebenso wurden die durch Extraktion mit Wasser erhaltenen Phosphorverbindungen durch Eindampfen und Veraschen des Extrakts, zuletzt unter Zusatz von Soda und Salpeter, in Phosphorsäure übergeführt. Die Frage, ob in dieser Extraktion organisch gebundener Phosphor oder anorganisch gebundene Phosphorsäure vorhanden ist, soll durch diese Versuche vorläufig nicht berührt werden. Die Phosphorsäurebestimmung wurde bei dem ersten Versuche in der zumeist üblichen Weise ausgeführt, indem man die erhaltene Asche mit Salpetersäure eindampfte, den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure aufnahm, mit Molybdänlösung fällte und den Molybdänniederschlag wieder in Ammoniak löste. Aus dieser Lösung wurde die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur nochmals gefällt und dieser Niederschlag durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat übergeführt.

Da dieses Verfahren ziemlich umständlich und zeitraubend ist, wurde nach einem anderen, rascher zum Ziele führenden Umschau gehalten. Als solches schien das von Woy[1]) empfohlene besonders geeignet. Das Verfahren, das auch von Treadwell in seinem Handbuch der analytischen Chemie als genau bezeichnet wird, beruht darauf, daß — wie Meinecke[2]) nachgewiesen hat — der in salpetersaurer Lösung bei Gegenwart von Ammoniumnitrat entstehende Niederschlag von Phosphor-

[1]) Chemikerzeitung, Jahrgang 1897, XXI S. 442: Die Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphorsäuremolybdänsäureanhydrid.

[2]) Chemikerzeitung, Jahrgang 1896, XX S. 108.

säure und Molybdänsäure bei bestimmter Art des Glühens in ein konstant zusammengesetztes, wohlcharakterisiertes Anhydrid von der Formel $24MoO_3 \cdot P_2O_5$ übergeht. Dabei ist nach Fr. Hundeshagen[1]) zur vollständigen Ausfällung der Phosphorsäure eine ganz bestimmte Menge Salpetersäure und Ammoniumnitrat nötig.

Nach Woy ist folgende Arbeitsweise einzuhalten: In einem ziemlich hohen Becherglase von ca. 500 ccm Inhalt bringt man zur betreffenden Phosphatlösung 30 ccm Ammoniumnitrat und 10 bzw. 20 ccm Salpetersäure und erwärmt das Ganze auf einem Drahtnetze bis zum Blasenwerfen. Da eine seitliche Erhitzung der Glaswände möglichst vermieden werden soll, so umgibt man das Glasgefäß auf dem Drahtnetze mit einer Asbestplatte, welche entsprechend der Größe des Glasbodens ausgeschnitten ist. Andererseits erhitzt man die nötige Molybdänlösung ebenfalls bis zum Blasenwerfen und bringt diese dann in einen kleinen Scheidetrichter aus dünnem Glase und mit langem Halse. Aus diesem läßt man sie unter stetem Umrühren in dünnem Strahle in die Mitte der heißen Phosphatlösung fließen. Man schwenkt sodann das Becherglas noch etwa eine Minute und läßt hernach den gelben Niederschlag absitzen. Es empfiehlt sich möglichst heiß zu fällen, weil der Niederschlag schneller und vollkommener ausfällt und ausgezeichnet filtrierbar ist. Es ist nicht ratsam, das Rühren mit einem Glasstab vorzunehmen. Nach ca. 15 Minuten hat sich der Niederschlag vollständig zu Boden gesetzt; die überstehende Flüssigkeit ist durchaus klar, und an den Glaswänden haftet von dem Niederschlag gar nichts oder doch nur sehr wenig. Nun dekantiert man, und zwar durch Porzellan-Gooch-Tiegel, die man sich wie folgt vorbereitet: Fein und langfaserigen Asbest — so wie er eigens für Gooch-Tiegel in den Handel kommt — kocht man ca. 6 Stunden im heißen Wasser und dann 4 Stunden in verdünnter Salpetersäure, um ihn zu reinigen. Man wäscht ihn dann mit heißem Wasser nach, bis er nicht mehr saure Reaktion zeigt, und trocknet ihn allmählich. So hergestellten Asbest bringt man in ein Erlen-

[1]) Zeitschr. für analyt. Chemie 1889, XXVIII S. 141.

meyerkölbchen, um ihn durch Schütteln mit Wasser aufs feinste zu verteilen und von diesem in den Gooch-Tiegel, den man mittels Gummiring mit einer Saugflasche verbunden hat. Man füllt nun mit so viel Asbest und stopft diesen mit einem breitgedrückten Glasstabe, bis man beim Ansaugen eine gleichmäßige Filtrierschicht erhält, die jedoch nur sehr dünn zu sein braucht, und saugt dann noch drei- bis viermal Wasser durch. Hierauf trocknet man den Tiegel erst mit einem Tuch, dann ganz allmählich über einem Pilzbrenner und bringt ihn schließlich kurze Zeit in einen Nickeltiegel von 4,5 cm Höhe und 5 cm oberer Öffnung, auf dessen Boden eine Porzellansiebplatte gelegt ist. Den in wenigen Minuten zubereiteten Tiegel läßt man im Exsikkator erkalten und wiegt. Man dekantiert den wie angegeben erhaltenen Molybdänniederschlag durch den Tiegel, versetzt den Rückstand mit 50 ccm heißer Waschflüssigkeit, läßt wiederum 5 Minuten sitzen und dekantiert abermals. Nun löst man ihn mit 100 ccm 8 %igem Ammoniak, fügt zu dieser Lösung 20 ccm Ammoniumnitrat, 30 ccm Wasser und 1 ccm Ammoniummolybdat und erhitzt bis zum Blasenwerfen; andererseits erhitzt man 20 ccm Salpetersäure ebenfalls bis fast zum Kochen und läßt diese wieder mit Hilfe des Hahntrichters — dieses Mal aber tropfenweise — zur Phosphatlösung unter beständigem Umrühren fließen. Der wieder erhaltene Niederschlag setzt sich nach 10 Minuten gut zu Boden; man filtriert ihn wieder durch den bei den ersten Dekantationen benutzten Gooch-Tiegel, wobei man die letzten Reste des Niederschlags mit einem Glasstabe mit Gummikappe von den Glaswänden entfernt. Alsdann saugt man gut ab, wäscht zweimal mit Alkohol und verdrängt diesen schließlich durch Äther. Den Gooch-Tiegel setzt man dann wieder in den oben beschriebenen Nickeltiegel, wärmt allmählich an, um den Äther und Alkohol zu vertreiben und erhitzt schließlich stärker und so lange, bis der Niederschlag nach etwa 10 bis 12 Minuten gleichmäßig blauschwarz (nicht samtschwarz) aussieht. Man läßt erkalten, wiegt rasch, weil der Niederschlag etwas hygroskopisch ist und berechnet ihn als $24MoO_3 \cdot P_2O_5$.

Die erforderlichen Lösungen stellt man sich in größeren Mengen vorrätig dar, und zwar in folgender Weise:

1. Molybdänlösung:
   120 g Ammoniummolybdat, gelöst in 4 Litern Wasser;
2. Ammoniumnitratlösung:
   340 g Ammoniumnitrat, gelöst in 4 Litern Wasser;
3. Salpetersäure:
   solche von 25 % d. i. spez. Gew.: 1,153 und
4. Waschflüssigkeit:
   240 g Ammoniumnitrat und 88 ccm Salpetersäure (spez. Gew.: 1,153), mit Wasser auf 4 Liter aufgefüllt.

Bei der Phosphorsäurebestimmung verwendet man dann:

Zur Fällung von Gramm P_2O_5	Ammoniummolybdat	Ammoniumnitrat	Salpetersäure
0,1 g	120 ccm	30 ccm	19 ccm
0,01 g	15 „	20 „	10 „
0,005 g	15 „	20 „	10 „
0,002 g	10 „	15 „	5 „
0,001 g	10 „	15 „	5 „

Diese Methode zur Phosphorsäurebestimmung, für die Woy selbst eine Reihe trefflich stimmender Analysen angibt, wurde für die vorliegende Arbeit einer doppelten Prüfung unterzogen. Einmal mit einer Lösung von Dinatriumphosphat von bekanntem Gehalt; dann durch eine Phosphorsäurebestimmung in Gerstenaschen, wobei die Phosphorsäure zur Kontrolle auch mit Magnesiamixtur als Magnesiumpyrophosphat ermittelt wurde.

Bei den nachfolgend beschriebenen Untersuchungen hatte man es naturgemäß mit kleinen Phosphorsäuremengen zu tun, wenn man die Versuchsbedingungen nicht außerordentlich komplizieren wollte. Man mußte sich also davon überzeugen, ob in einer stark verdünnten Lösung gute Resultate erhalten werden.

In fünf Versuchen mit einer chemisch reinen Dinatriumphosphatlösung hat sich ergeben:

		Enthaltend	Gefunden
1.	Angewandt: 50 ccm einer Lösung:	0,1040 g P_2O_5	0,1042 g P_2O_5
2.	„ 25 „ „ „	0,0104 g „	0,0106 g „
3.	„ 25 „ „ „	0,0104 g „	0,0106 g „
4.	„ 25 „ „ „	0,0104 g „	0,0104 g „
5.	„ 25 „ „ „	0,0104 g „	0,0106 g „

Dieses Verfahren liefert demnach Werte, die sowohl unter sich übereinstimmen, als auch den theoretisch berechneten sehr nahe kommen. — Bei der Analyse der Gerstenasche wurden nach der alten Methode (als Magnesiumpyrophosphat) gefunden 0,862 % P_2O_5, oder auf Gerstentrockensubstanz (Wassergehalt 10,8 %) berechnet: 0,967 % P_2O_5. Genau der gleiche Wert ergab sich nach der Woyschen Methode.

Das Verfahren entspricht also vollständig. Die Woysche Methode kann deshalb für die Bestimmung der Phosphorsäure in Pflanzenaschen aufs beste empfohlen werden. Es ist eigentlich zu verwundern, daß dieses Verfahren bisher für diesen Zweck nicht allgemeine Anwendung gefunden hat; zumal es gegenüber dem Molybdänpyrophosphatverfahren durch eine Reihe von Vorteilen ausgezeichnet ist. Es liefert selbst bei verdünnten Phosphatlösungen genaue Resultate, und hat dabei den Vorzug, daß es ohne irgendwelche Beeinträchtigung auch für Lösungen angewandt werden kann, welche Metallsalze — selbst Eisensalze — enthalten. Es kann ferner bequem und rasch ausgeführt werden; innerhalb dreier Stunden gelingt es leicht sieben bis acht Phosphorsäurebestimmungen auszuführen. Weiter erfordert das Verfahren nur sehr wenig Reagentien und Gas, und endlich eignet es sich besonders deshalb zur Bestimmung der Phosphorverbindungen, weil sich bei dem hohen Molekulargewicht des zur Wägung gebrachten Niederschlags etwaige Versuchsfehler nur wenig geltend machen. Da in 100 g des Anhydrids nur 3,946 g Phosphorsäureanhydrid (P_2O_5) enthalten sind, so entsprechen ca. 2,5 mg des Niederschlags erst 0,1 mg P_2O_5.

In Anbetracht all dieser Vorzüge und Bequemlichkeiten wurde zu den weiteren Phosphorsäurebestimmungen ausschließlich diese Methode angewandt.

Extraktionsversuche mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

Das zu extrahierende Material — Gerste und Malz — wurde auf der Dreefsschen Mühle fein gemahlen. Von dem Mehl, das in einer gutschließenden Stöpselflasche verwahrt

blieb, wurden nach dem Veraschen stets die Trockensubstanz und die Gesamtphosphorsäure bestimmt.

Zunächst war zu untersuchen, unter welchen Umständen das Maximum an löslichen Phosphorverbindungen aus der Gerste und dem Malz extrahiert werden kann. Zu diesem Behufe wurden die Wassermengen und die Extraktionsdauer bei einer Temperatur von 15—20° C. variiert. Begonnen wurde mit einer Extraktionsdauer von 2 Stunden, und zwar wurde während dieser Zeit die Probe auf einem mit Motor betriebenen Schüttelapparat in Bewegung gehalten. Bei längerer Extraktionsdauer wurde nur ab und zu einmal mit der Hand geschüttelt.

a) Versuche mit Gerste.

Je 20 g der feingemahlenen Gerste wurden mit 200 ccm Wasser in einer Stöpselflasche extrahiert. Nach beendeter Extraktion wurde durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. Zur Bestimmung der Phosphorsäure wurden je 50 ccm des Filtrats in einer Platinschale eingedampft, getrocknet, vorsichtig verkohlt und schließlich unter Zusatz von etwas Soda und Salpeter verascht.

Die in 50 ccm des Extrakts gefundene Phosphorsäure wurde auf 100 g trockene Gerste, bzw. Gerstentrockensubstanz berechnet, indem man die ganze Menge des zur Extraktion verwendeten Wassers in Rechnung zog. Die wahre Wassermenge entspricht natürlich nicht ganz diesem Werte, wodurch den Phosphorsäurewerten wohl auch eine gewisse Ungenauigkeit anhaftet, die aber — es handelt sich ja doch lediglich um Vergleichswerte — nicht wesentlich ins Gewicht fällt.

Bei diesen Versuchen hat sich nun folgendes ergeben. Es entsprechen dieser Gerste:

Wassergehalt: 10,8 %,

Gesamtphosphorsäure: 0,862 % in lufttrockener Gerste und 0,967 % in Gerstentrockensubstanz.

Es waren in Lösung gegangen:

Nach 2stündiger Extraktionsdauer:

0,524 g P_2O_5 auf lufttrockene Gerste und

0,587 g P_2O_5 auf Gerstentrockensubstanz

berechnet, d. i. 60,76 % der Gesamtphosphorsäure.

Nach 4stündiger Extraktionsdauer:
0,558 g P_2O_5 auf lufttrockene Gerste und
0,626 g P_2O_5 auf Gerstentrockensubstanz
berechnet, d. i. **64,74** % der Gesamtphosphorsäure.
Nach 6stündiger Extraktionsdauer:
0,622 g P_2O_5 auf lufttrockene Gerste und
0,697 g P_2O_5 auf Gerstentrockensubstanz
berechnet, d. i. **72,08** % der Gesamtphosphorsäure.
Nach 10stündiger Extraktionsdauer:
0,664 g P_2O_5 auf lufttrockene Gerste und
0,745 g P_2O_5 auf Gerstentrockensubstanz
berechnet, d. i. **77,10** % der Gesamtphosphorsäure.
Nach 18stündiger Extraktionsdauer:
0,682 g P_2O_5 auf lufttrockene Gerste und
0,762 g P_2O_5 auf Gerstentrockensubstanz
berechnet, d. i. **78,90** % der Gesamtphosphorsäure.

b) Versuche mit Malz.

Über die Veränderung der Phosphorverbindungen bei der Keimung der Gerste ist man noch sehr im unklaren. Daß beim Weichen der Gerste Phosphate ausgelaugt werden, ist bekannt. Nachdem sowohl Blatt-, als auch Wurzelkeime Phosphate enthalten, muß bei der Keimung eine lebhafte Wanderung der Phosphorverbindungen stattfinden. Es war daher wahrscheinlich, daß das Malz verhältnismäßig mehr lösliche Phosphorverbindungen enthält als die Gerste. Wie wir aber sehen werden, findet diese Annahme keine Bestätigung.

Es wurde zunächst aus der oben erwähnten Gerste (Gerste Nr. 1) Malz bereitet. Mit diesem Malze wurden sodann die gleichen Versuche, wie mit der Gerste angestellt, bloß also, um zu ermitteln, in welcher Weise die Keimung auf die Phosphorverbindungen einwirkt und ob sich dadurch der Gehalt an löslichen extrahierbaren Phosphaten wesentlich verändert. Dabei kam es nicht darauf an, ein Malz zu erzeugen, das allen technischen Anforderungen entspricht, sondern einzig und allein nur darauf, den Keimungsprozeß lange genug durchzuführen, um etwaige Veränderungen im Bestande der löslichen Phosphorverbindungen sicher konstatieren zu können.

Zur Malzbereitung wurde die Gerste eingeweicht, zwecks Entfernung des Schmutzes gründlich gewaschen und nach 60stündiger Weichdauer zur Keimung angestellt. Nach 8 Tagen hatten Blatt- und Wurzelkeime der Mehrzahl der Körner Kornlänge erreicht. Die Auflösung war eine befriedigende. Das Grünmalz wurde nun 24 Stunden nach Ausbreiten in dünner Schicht an der Luft geschwelkt und dann 24 Stunden bei 62° in einer kleinen Versuchsdarre gedarrt. Das Darren sollte lediglich bezwecken, das Malz haltbarer zu machen; dabei wurden die Wurzelkeime spröde, so daß diese leicht durch Abreiben entfernt werden konnten. Das Malz wurde geschrotet und schließlich auf der Dreefsschen Mühle fein gemahlen. Es enthielt:

5,9 % Wasser, sowie
0,909 % P_2O_5 in der lufttrockenen und
0,968 % P_2O_5 Gesamtphosphorsäure in der Malztrockensubstanz.

Die Gesamtphosphorsäure ist somit ebenso groß wie in der Gerste, trotzdem mit den Wurzelkeimen Phosphorverbindungen entfernt werden. Dies erklärt sich durch den Verlust an phosphorfreien Substanzen bei der Keimung, verursacht durch die Bildung von Kohlensäure und Wasser aus dem Stärkemehl.

Bei der Extraktion des Malzmehles, welche in derselben Weise wie bei der Gerste (20 g Mehl + 200 ccm Wasser) vorgenommen wurde, wurde folgendes gefunden:

Es waren in Lösung gegangen:

Nach 4stündiger Extraktionsdauer:
0,560 g P_2O_5 auf lufttrockenes Malz und
0,596 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz
berechnet, d. i. **61,67** % der Gesamtphosphorsäure.

Nach 6stündiger Extraktionsdauer:
0,596 g P_2O_5 auf lufttrockenes Malz und
0,634 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz
berechnet, d. i. **65,49** % der Gesamtphosphorsäure.

Nach 18stündiger Extraktionsdauer:
0,636 g P_2O_5 auf luftrockenes Malz und
0,675 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz
berechnet, d. i. **69,73** % der Gesamtphosphorsäure.

Zusammenstellung:

A. Gerste:	B. Malz:
Wassergehalt: . . . 10,8 %	Wassergehalt: . . . 5,9 %
Gesamtphosphorsäure: 0,967 g P_2O_5	Gesamtphosphorsäure: 0,968 g P_2O_5

berechnet auf Trockensubstanz.

Es waren bei der Extraktion in Lösung gegangen an P_2O_5 nach:

2 Std.:	0,587 g = 60,8 % aller P_2O_5	
4 „	0,626 g = 64,74 % „ „	0,596 g = 61,7 % aller P_2O_5
6 „	0,697 g = 72,1 % „ „	0,634 g = 65,5 % „ „
10 „	0,745 g = 77,1 % „ „	
18 „	0,762 g = 79,0 % „ „	0,675 g = 69,7 % „ „

Vergleicht man obige Resultate, so findet man, daß sowohl Gerste wie Malz eine erhebliche Menge an Phosphorverbindungen enthalten, die in kaltem Wasser löslich sind. Dabei ergab sich, daß mit dem Malze nicht mehr Phosphorverbindungen in Lösung gingen als mit der Gerste.

Daran anschließend sollte nunmehr untersucht werden, unter welchen Umständen möglichst konstante, vergleichbare Werte bei der Wasserextraktion erhalten werden.

In all den angegebenen Fällen wurde das Verhältnis 1:10, d. h. 1 g Mehl und 10 g Wasser, innegehalten. Eine Reihe weiterer Versuche, bei welchen im Verhältnis 1:20 und 1:5 gemischt wurde, hat für gleiche Zeiten fast vollständig gleiche Resultate ergeben; wie bisher wurde aber für alle kommenden Fälle das Mischungsverhältnis 1:10 angewandt.

Aus obiger Zusammenstellung geht weiter hervor, daß die Werte für die löslichen Phosphorverbindungen sehr verschieden sind, je nachdem man das Wasser längere oder kürzere Zeit auf das Mehl einwirken läßt. Weiter folgt hieraus, das sowohl Gerste, wie Malz unter heftigem Schütteln mindestens 6 Stunden mit Wasser zu extrahieren ist. Eine längere Einwirkungsdauer bewirkt zwar, daß immer noch Phosphorverbindungen in Lösung gehen, aber die Unterschiede sind nicht mehr bedeutend. Jedenfalls ist anzunehmen, daß nach 18 Stunden die Differenz in der Löslichkeit nur noch sehr klein ist. Es wird also bei allen folgenden Extraktionen, bei denen, wo eine andere Extraktionsdauer nicht angegeben ist,

das Wasser während der Nacht (18 Stunden) inkl. 2stündigem Schütteln, auf das Mehl einwirkte, wohl dem Maximalwert an löslichen Phosphorverbindungen sehr nahe gekommen werden.

Bei den vorstehenden Versuchen wurden trübe Auszüge erhalten, in welchen bald Bakterienentwicklung eintrat. Um klare, haltbare Auszüge zu erhalten, wurden in einer neuen Versuchsreihe auf je 20 g Gerste und 200 ccm Wasser 2 ccm Toluol zugesetzt.

Es wurden hierbei folgende Werte erhalten:

Nach 2stündiger Extraktionsdauer:

0,592 g P_2O_5 auf lufttrockene Gerste und
0,663 g P_2O_5 auf Gerstentrockensubstanz

berechnet, d. i. 68,56 % der Gesamtphosphorsäure.

Nach 6stündiger Extraktionsdauer:

0,638 g P_2O_5 auf lufttrockene Gerste und
0,715 g P_2O_5 auf Gerstentrockensubstanz

berechnet, d. i. 73,94 % der Gesamtphosphorsäure.

Nach 10stündiger Extraktionsdauer:

0,658 g P_2O_5 auf lufttrockene Gerste und
0,738 g P_2O_5 auf Gerstentrockensubstanz

berechnet, d. i. 76,32 % der Gesamtphosphorsäure.

Diese Werte zeigen gegenüber den früheren, aus der trüben Lösung erhaltenen, geringe Unterschiede, welche nicht von Bedeutung sind; die Bakterienentwicklung, welche jedenfalls früher stattgefunden hat, als sie sich durch die zunehmende Trübung bemerkbar machte, hat somit auf die Löslichkeit der Phosphorverbindungen keinen Einfluß ausgeübt.

Es wurden nun noch je eine böhmische und mährische Gerste unter den angegebenen Bedingungen bei 18stündiger Extraktionsdauer auf lösliche Phosphorverbindungen untersucht.

Böhmische Gerste.

11,3 % Wassergehalt und
0,856 % Gesamtphosphorsäure in der Gerstentrockensubstanz.

Lösliche Phosphorverbindungen nach 18stündiger Extraktionsdauer:

0,546 g P_2O_5 auf lufttrockene Gerste und
0,615 g P_2O_5 auf Gerstentrockensubstanz
berechnet, d. i. **71,8** % der Gesamtphosphorsäure.

Mährische Gerste.

11,91 % Wassergehalt und
0,907 % Gesamtphosphorsäure in der Gerstentrockensubstanz.

Lösliche Phosphorverbindungen nach 18stündiger Extraktionsdauer:

0,538 g P_2O_5 auf lufttrockene Gerste und
0,609 g P_2O_5 auf Gerstentrockensubstanz
berechnet, d. i. **67,1** % der Gesamtphosphorsäure.

In analoger Weise wurden diese Bestimmungen in zwei Malzsorten der Praxis ausgeführt, um damit ein abschließendes Bild über die Menge der löslichen Phosphorverbindungen in Gerste und Malz zu erhalten.

Dunkles Malz.

5,13 % Wassergehalt und
0,819 % P_2O_5 Gesamtphosphorsäure, berechnet auf Malztrockensubstanz.

Lösliche Phosphorverbindungen nach 6stündiger Extraktionsdauer:

0,436 g P_2O_5 auf lufttrockenes Malz und
0,459 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz
berechnet, d. i. **56,04** % der Gesamtphosphorsäure.

Nach 18stündiger Extraktionsdauer:

0,538 g P_2O_5 auf lufttrockenes Malz und
0,568 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz
berechnet, d. i. **69,4** % der Gesamtphosphorsäure.

Helles Malz.

7,85 % Wassergehalt und
0,841 % Gesamtphosphorsäure, berechnet auf Malztrockensubstanz.

Lösliche Phosphorverbindungen nach 6stündiger Extraktionsdauer:

0,498 g P_2O_5 auf lufttrockenes Malz und
0,539 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz
berechnet, d. i. **63,9** % der Gesamtphosphorsäure.

Nach 18stündiger Extraktionsdauer:
0,512 g P_2O_5 auf lufttrockenes Malz und
0,553 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz
berechnet, d. i. **65,8** % der Gesamtphosphorsäure.

Zusammenstellung aller Resultate in bezug auf die in Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslichen Phosphorverbindungen der Gerste und des Malzes.

Untersucht	Wassergehalt	Gesamtphosphorsäure	Durch Wasser in Lösung	
			Nach 6 Stunden	Nach 18 Stunden
Gerste Nr. 1	10,8 %	0,967 g P_2O_5	0,697 g = 72,1 % aller P_2O_5	0,762 g = 79,0 % aller P_2O_5
Böhmische Gerste	11,3 %	0,856 g P_2O_5		0,615 g = 71,8 % aller P_2O_5
Mährische Gerste	11,91 %	0,907 g P_2O_5		0,609 g = 67,1 % aller P_2O_5
Malz, aus Gerste Nr. 1	5,9 %	0,968 g P_2O_5	0,634 g = 65,5 % aller P_2O_5	0,675 g = 69,7 % aller P_2O_5
Dunkles Malz	5,13 %	0,819 g P_2O_5	0,459 g = 56,04 % aller P_2O_5	0,568 g = 69,4 % aller P_2O_5
Helles Malz	7,85 %	0,841 g P_2O_5	0,539 g = 63,9 % aller P_2O_5	0,553 g = 65,8 % aller P_2O_5

Vergleicht man die aus Gerste und Malz erhaltenen Mengen an löslichen Phosphorverbindungen, so zeigt sich, daß das Malz nicht mehr geliefert hat, als die Gerste. Besonders deutlich tritt dieses Verhalten hervor, wenn man Gerste Nr. 1 mit dem aus ihr gewonnenen Malze zusammenstellt. Das Malz enthält ungefähr 10 % weniger lösliche Phosphorverbindungen, als die Gerste. Dieses Verhalten erklärt sich wohl teilweise damit, daß bei der Keimung der Gerste ein Teil der bereits im löslichen Zustande vorhandenen Phosphorbindungen ver-

braucht und den Wurzel- und Blattkeimen zugeführt wird. In der Folge wird ja auch die unlösliche Phosphorsäure angegriffen, aber zunächst nicht in dem Maße, daß sie die mit den Wurzelkeimen beseitigten Phosphorverbindungen vollständig ersetzen oder gar überholen würde.

Es kann allerdings auch noch ein anderes Moment bei der Abnahme der löslichen Phosphorverbindungen im Spiele sein; nämlich Vorgänge beim Weichprozeß. Es ist denkbar, daß durch kalkhaltiges Weichwasser lösliche Phosphate in unlösliches Tricalciumphosphat übergeführt werden. Beim Weichen der Gerste Nr. 1 wurde nämlich hartes Leitungswasser verwendet. Außerdem werden der Gerste durch den Weichprozeß auch lösliche Phosphate entzogen. Auf diese Verhältnisse wird später zurückzukommen sein.

II. Verhalten der Phosphorverbindungen beim Maischen von Gerste und Malz.

Durch die folgenden Versuche sollte ermittelt werden, wie sich die Phosphate beim Maischen verhalten. Es war von vornherein wahrscheinlich, daß beim Maischen unter dem Einfluß höherer Temperaturen und durch die Aufschließung des Mehlkörpers infolge enzymatischer Vorgänge erheblich mehr Phosphorsäure in Lösung gehen würde, als bei der einfachen Wasserextraktion. Für die Gerste hat sich diese Annahme auch bestätigt, nicht aber für das Malz. Das Malz gab eher weniger, jedenfalls aber nicht mehr lösliche Phosphorverbindungen beim Maischen, als bei der Extraktion mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Dies mag daher kommen, daß durch die Vorgänge bei der Malzbereitung die Lockerung des Mehlkörpers durch die teilweise Lösung der Wandungen der Endospermzellen — einen Zustand, den der Praktiker als Auflösung bezeichnet — die Bedingungen für die Extraktion der Phosphate eben viel günstiger geworden sind, als sie im Gerstenkorn bei noch so feiner Mahlung vorliegen.

Die Ausführung der Versuche gestaltete sich folgendermaßen:

A. Versuch mit Gerste.

25 g der feingemahlenen Gerste Nr. 1 wurden mit 50 ccm Wasser von 50° C. und 25 ccm klar filtriertem Malzauszug 10 Minuten bei 45° C. unter Umrühren digeriert. (Der Malzauszug wurde wie folgt hergestellt: 100 g helles Malzschrot und 400 ccm Wasser wurden zur Lösung der Diastase unter häufigem Umrühren eine halbe Stunde stehen gelassen und dann durch ein Faltenfilter filtriert.) Innerhalb 25 Minuten wurde dann auf 70° erhöht, alsdann 2 Minuten gekocht und nun auf 50° abgekühlt. Darauf wurde von neuem 50 ccm Malzauszug zugesetzt, und wieder 10 Minuten lang bei 45—50° gehalten, und alsdann die Temperatur schon während 10 Minuten auf 70° gesteigert. Diese Temperatur hielt man bis zum Verschwinden der Jodreaktion, wozu 10—15 Minuten erforderlich waren. Es wurde nun auf 17° abgekühlt, mit destilliertem Wasser auf 225 g aufgefüllt und dann filtriert. Im Filtrate wurde zunächst eine Extraktbestimmung durch Feststellung des spezifischen Gewichtes (s) mit Hilfe des Pyknometers gemacht. Hierbei wurden $s = 1{,}0363$ gefunden, was nach Balling 9,00 g Trockensubstanz entsprechen würde.

Da nun die Gerste 10,8 % Wasser enthielt, so bekam man als Gesamtextrakt:

$91 : 9{,}00 = (225 - 25 + 2{,}7) : x$ — 2,7 g = Gehalt an Wasser

$x = 20{,}05$ g — in 25 g Gerste.

oder umgerechnet auf 100 g: 80,2 g Gesamtextrakt.

Um den wahren Extrakt der Gerste zu erhalten, muß man denjenigen des zugesetzten Malzauszuges subtrahieren. Zu diesem Zwecke maischt man 25 ccm Malzauszug und 50 g Wasser genau so ein, wie die Gerste und bestimmt dann darin wieder mit Hilfe des spezifischen Gewichtes (s) den Extraktgehalt. Dem spezifischen Gewicht $s = 1{,}0065$ entspricht nach Balling 1,62 g Trockensubstanz, d. h. 1,62 g Trockensubstanz sind enthalten in 100 g des Malzauszuges. Nachdem aber davon 225 g erhalten wurden, so berechnet sich die Trockensubstanz zu 3,65 g. Diese muß nun vom Gesamtextrakt subtrahiert werden, so daß man erhält

für 25 g Gerste 20,05 — 3,65 g = 16,40 g Extrakt;
für 100 g Gerste 65,60 g, und endlich
für 100 g Gerstentrockensubstanz **73,54** % Extrakt.

50 ccm dieser durch Einmaischen erhaltenen, phosphorsäurehaltigen Würze ergaben, nachdem diese eingedampft, verascht, mit Soda und Salpeter geschmolzen und die Schmelze mit verdünnter Salpetersäure gelöst war, an

löslichen Phosphorverbindungen: 0,0448 g P_2O_5.

Andererseits enthielten 50 ccm des Malzauszugs: 0,0141 g P_2O_5. Daraus berechnen sich nun die durch Einmaischen der Gerste Nr. 1 in Lösung gegangenen Phosphorverbindungen.

50 ccm Würze enthielten 0,0448 g P_2O_5 und
50 ccm Malzauszug 0,0141 g P_2O_5.

Es waren folglich in

100 ccm Würze 0,0896 g P_2O_5 und in
100 g Würze 0,0865 g P_2O_5.

Nach Balling entsprechen 100 g Würze 9 g Trockensubstanz und folglich sind in 100 g Trockensubstanz = Extrakt $9 : 0{,}0865 = 100 : x = 0{,}9611$ g P_2O_5. Wenn diese Phosphorsäuremenge in 100 g Trockensubstanz enthalten ist, dann sind in 80,2 g Gesamtextrakt: 0,7708 g P_2O_5.

0,7708 g P_2O_5 sind also aus der Gerste + 75 ccm Malzauszug erhalten worden; es ist davon das Gewicht jener Phosphorsäure zu subtrahieren, welche den zugesetzten 75 ccm Malzauszug entspricht, um jene Phosphorsäuremenge zu erhalten, die durch Einmaischen der Gerste in Lösung gegangen ist.

Man erhält also:

0,7708 — 0,0212 g = 0,7496 g P_2O_5 auf lufttrockene Gerste und
0,8404 g P_2O_5 auf Gerstentrockensubstanz
bezogen, d. i. **86,9** % der Gesamtphosphorsäure.

Durch Einmaischen der Gerste sind demnach mehr Phosphorverbindungen in Lösung zu bringen, als durch eine einfache Extraktion mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur.

B. Versuch mit Malz.

a) Einmaischen eines Malzes aus Gerste Nr. 1.

5,9 % Wassergehalt und
0,968 g P_2O_5 Gesamtphosphorsäure auf Trockensubstanz bezogen.

50 g dieses Malzes wurden nach dem allgemein im Laboratorium angewandten Verfahren eingemaischt und in 50 ccm der resultierenden Maische die Phosphorsäure bestimmt.

Die Würze ergab das spezifische Gewicht $s = 1{,}0336$, entsprechend Balling 8,35 % Extrakt. Das Wasser der gesamten Abmaischung betrug in diesem Falle: $450 - 50 + 2{,}95 = 402{,}95$ g.

Es berechnet sich daher schließlich der Extrakt zu:
73,42 % bezogen auf lufttrockenes Malz und
78,03 % bezogen auf Malztrockensubstanz.

50 ccm dieser Würze lieferten 0,0346 g P_2O_5.

Die Berechnung in analoger Weise, wie beim Einmaischen der Gerste durchgeführt, ergab, daß

in Lösung waren:
0,588 g P_2O_5 auf lufttrockenes Malz und
0,626 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz bezogen,
d. i. **64,6** % der Gesamtphosphorsäure.

Durch Einmaischen des Malzes sind demnach nicht mehr Phosphorverbindungen in Lösung zu bringen, als durch eine einfache Extraktion mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur; ein Verhalten, das dem der Gerste widerspricht.

Es wurden nun weitere Malze eingemaischt, um den obigen Befund in bezug auf lösliche Phosphorverbindungen zu bestätigen.

b) Einmaischen des dunklen Malzes:

5,13 % Wassergehalt und
0,819 g P_2O_5 Gesamtphosphorsäure auf Trockensubstanz bezogen.

Die vollständig klare Würze hatte das spezifische Gewicht $s = 1{,}0328$ g, entsprechend Balling 8,15 % Trockensubstanz. Das Wasser der gesamten Abmaischung betrug in diesem Falle: $452{,}5 - 50 + 2{,}57 = 405{,}07$ g.

Es berechnet sich als Extrakt:

71,8 % auf lufttrockenes Malz und
75,7 % auf Malztrockensubstanz bezogen.

An Phosphorverbindungen waren in Lösung gegangen:

0,486 g P_2O_5 auf lufttrockenes Malz und
0,512 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz

bezogen, d. i. **62,5** % der Gesamtphosphorsäure.

c) Einmaischen eines hellen Malzes:

7,85 % Wassergehalt und
0,841 % Gesamtphosphorsäure auf Trockensubstanz bezogen.

Die rasch ablaufende Würze hatte das spezifische Gewicht $s = 1{,}0327$, nach Balling 8,11 g Trockensubstanz entsprechend.

Das Wasser der gesamten Abmaischung betrug: 450 — 50 + 3,9 = 403,9 g.

Es berechnet sich demnach als Extrakt:

71,4 g auf lufttrockenes Malz und
77,5 % auf Malztrockensubstanz bezogen.

An löslichen Phosphorverbindungen wurden erhalten:

0,498 g P_2O_5 auf lufttrockenes Malz und
0,541 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz

berechnet, d. i. **64,3** % der Gesamtphosphorsäure.

Das Resultat der Einmaischversuche ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

Untersucht	Durch einfache Wasserextraktion in Lösung	Durch Einmaischen in Lösung
Gerste Nr. 1	79,0 % aller P_2O_5	87.4 % aller P_2O_5
Malz aus obiger Gerste	69,7 % aller P_2O_5	64,6 % aller P_2O_5
Dunkles Malz	69,4 % aller P_2O_5	62,5 % aller P_2O_5
Helles Malz	65,8 % aller P_2O_5	64,3 % aller P_2O_5

III. Keimversuche im Aubryschen Keimkasten.

Bei der Malzbereitung im Großen können die Verhältnisse der löslichen Phosphorverbindungen im Malze beeinflußt werden von der Auslaugung löslicher Phosphate durch das Weichwasser und von der Bildung unlöslicher Phosphate unter der Einwirkung des Kalkgehaltes des Weichwassers. Von diesem Gesichtspunkte aus wurde bei den folgenden Versuchen von der Verwendung von Brunnenwasser abgesehen und böhmische und mährische Gerste im Aubryschen Keimkasten zum Wachsen gebracht. Hierbei wurde wie folgt verfahren:

Je ca. 400 Körner wurden zwischen einer doppelten Schicht nassen Filtrierpapiers im Aubryschen Keimkasten bei genügender Feuchtigkeit 90 Stunden lang keimen gelassen. Hernach wurde das Grünmalz an der Luft und schließlich bei 60—65° getrocknet, bis die Wurzelkeime sich abreiben ließen. Das Malz wurde sodann entkeimt und fein gemahlen.

A. Malz aus der böhmischen Gerste.

8,32 % Wassergehalt und
0,852 g Gesamtphosphorsäure in der Trockensubstanz.

Die Extraktion dieses Malzes lieferte an löslichen Phosphorverbindungen:

Nach 6stündiger Extraktion:

0,432 g P_2O_5 auf lufttrockenes Malz und
0,472 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz

bezogen, d. i. **55,4** % der Gesamtphosphorsäure.

Nach 18stündiger Extraktion:

0,576 g P_2O_5 auf lufttrockenes Malz und
0,629 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz

berechnet, d. i. **73,9** % der Gesamtphosphorsäure.

B. Malz aus der mährischen Gerste.

8,48 % Wassergehalt und
0,923 g Gesamtphosphorsäure in der Trockensubstanz.

An Phosphorverbindungen waren in Lösung gegangen:

Nach 6stündiger Extraktion:

0,564 g P_2O_5 auf lufttrockenes Malz und
0,615 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz

berechnet, d. i. **66,64** % der Gesamtphosphorsäure.

Nach 18stündiger Extraktion:

0,672 g P_2O_5 auf lufttrockenes Malz und
0,733 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz

berechnet, d. i. **79,4** % der Gesamtphosphorsäure.

Frühere Analysen ergaben — vergleichshalber nochmals angeführt —, daß nach 18stündiger Extraktion
in der böhmischen Gerste 71,8 % aller Phosphorsäure und
in der mährischen Gerste 67,1 % aller Phosphorsäure
löslich waren.

Läßt man diese beiden Gersten im Aubryschen Keimkasten wachsen, um sie so in Malz zu verwandeln, dann findet man — nach obigen Angaben — in beiden Fällen prozentuell mehr wasserlösliche Phosphorverbindungen. Zieht man nun die Tatsache in Betracht, daß all jenes Malz, das nach gewohnter Art des Weichens, also unter Anwendung von event. stark kalkhaltigem Brunnenwasser, aus Gerste erhalten wird, stets prozentuell weniger wasserlösliche Phosphorverbindungen enthält, so ist ersichtlich, daß durch die Calcium- bzw. Magnesiumsalze des Weichwassers eine nicht unbeträchtliche Menge zuerst löslicher Phosphorverbindungen unlöslich wird.

In bezug auf die löslichen Phosphorverbindungen in Gerste und Malz gelten demnach folgende Beziehungen:

1. Man muß zu einer möglichst vollständigen Extraktion der Gerste und des Malzes das Wasser 18 Stunden inklusive 2stündigem Schütteln einwirken lassen; in einer kürzeren Zeit ist die Extraktion unvollständig.

2. Durch Anwendung von Toluol bewirkt man ein klares Filtrat, das sich längere Zeit konserviert.

3. Aus dem Malze wird durch Wasser prozentuell nicht mehr Phosphorsäure gelöst, als aus der Gerste.

4. Durch Einmaischen der Gerste gehen mehr Phosphorverbindungen in Lösung, als durch einfache Wasserextraktion.

5. Dagegen werden durch Einmaischen von Malz nicht mehr Phosphorverbindungen gelöst, als durch Extraktion mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

IV. Über die Natur der in Lösung gegangenen Phosphorverbindungen.

Es sollte nun der Frage näher getreten werden, welcher Art die mit Wasser aus der Gerste extrahierbaren Phosphorverbindungen sind. Vor allem war mit der Möglichkeit zu rechnen, daß diese Verbindungen teils anorganischer, teils organischer Natur sind.

Was die anorganischen Phosphorverbindungen anlangt, konnte man annehmen, daß sie durch Ammoniak und Magnesiamixtur fällbar wären, während der organische Phosphor in Lösung blieb. Man verfuhr zunächst in der Weise, daß man 100 ccm des wie üblich hergestellten wässerigen Auszuges mit Ammoniak versetzte, den Niederschlag abfiltrierte und in demselben die Phosphorsäure, sowie Calcium und Magnesium bestimmte. Durch das Ammoniak müßte die an Calcium und Magnesium gebundene Phosphorsäure gefällt werden. Das Filtrat wurde mit Magnesiamixtur versetzt, um die an Alkalien gebundene Phosphorsäure zu fällen.

Wenn nun durch diese Fällungen die anorganische Phosphorsäure quantitativ abgeschieden würde, so wäre der Rest der löslichen Phosphorverbindungen als organisch gebunden anzusehen.

Auf die quantitative Abscheidung konnten die organischen Bestandteile, hauptsächlich die Kohlenhydrate der Auszüge störend einwirken. Um zu sehen, ob und inwieweit ein solcher Einfluß sich geltend macht, wurden folgende Versuche angestellt:

1. 100 ccm einer Lösung, welche 0,0132 g P_2O_5 als Monokaliumphosphat enthielt, wurden 4 % Rohrzucker zugesetzt und mit Magnesiamixtur gefällt.

Gefunden wurden: 0,0129 g P_2O_5.

Die Gegenwart von Zucker hat also die Fällung der Phosphorsäure durch Magnesiamixtur nicht beeinträchtigt.

2. 100 ccm der gleichen Lösung wurden mit 4 % Achroodextrin versetzt und mit Magnesiamixtur gefällt.

Gefunden wurden: 0,0129 g P_2O_5.

Also auch die Dextrine haben die Fällung der Phosphorsäure nicht beeinträchtigt.

Demnach werden auch bei Gegenwart von den im wässerigen Gerstenextrakt hauptsächlich in Betracht kommenden organischen Substanzen alle an Alkalien gebundene Phosphorsäuren durch Magnesiamixtur gefällt.

Es erübrigt sich sodann noch, den Beweis zu erbringen, daß durch Hinzufügen von Ammoniak zum wässerigen Gersten- und Malzauszuge auch die an Calcium bzw. Magnesium gebundene Phosphorsäure quantitativ gefällt wird. Zu diesem Zwecke wurden 20 ccm einer Magnesiumsulfatlösung, die 0,0055 g $MgSO_4$ enthielten, zu 100 ccm der obigen mit 4 % Rohrzucker versetzten Monokaliumphosphatlösung gebracht und dann Ammoniak hinzugesetzt. Der dadurch entstandene Niederschlag wurde als Magnesiumpyrophosphat gewogen und ergab 0,0049 g, das entspricht 0,0051 g $MgSO_4$; mit anderen Worten: alle an Magnesium gebundene Phosphorsäure wird durch Ammoniak zur Abscheidung gebracht.

Gleichzeitig ist dargetan, daß durch die Fällung mit Magnesiamixtur im wässerigen Gerstenauszuge nur jene Phosphorsäure abgeschieden wird, die unbedingt an Alkalien gebunden sein muß.

Um schließlich auch noch der letzten Einwendung zu begegnen, daß jene Phosphorsäure, die an Calcium gebunden ist, in der wässerigen Lösung mit Ammoniak nicht quantitativ ausfällt, wurde wie folgt verfahren:

100 ccm eines wässerigen Gersten- und Malzauszuges wurden mit Ammoniak versetzt. Dadurch entstand, wie erwähnt, ein Niederschlag, der sorgfältig abfiltriert wurde. Das Filtrat gab mit Magnesiamixtur einen Niederschlag, der alle Phosphorsäure, gebunden an Alkalien, enthielt. Auch dieser Niederschlag wurde abfiltriert. Wäre nun wirklich die an Calcium gebundene, lösliche Phosphorsäure mit Ammoniak nicht quantitativ ausgefallen, so müßte im letzten Filtrate Calcium nachweisbar sein. Als aber das Filtrat auf dem Wasserbade ein-

gedampft und dann versucht wurde, mit Diammoniumoxalat das Calcium zu fällen, ergab sich weder im Gersten- noch Malzauszug ein Niederschlag. Calcium fehlt also, und somit wird durch Ammoniak sämtliche an Calcium bzw. Magnesium gebundene, lösliche Phosphorsäure gefällt; ebenso wird auch bei Gegenwart von organischen Substanzen alle an Alkalien gebundene Phosphorsäure durch Magnesiamixtur gefällt und dadurch ist der Beweis erbracht, daß die anzuwendenden Methoden durchaus brauchbar sind.

Es wurde nun eine Reihe von Gersten- und Malzauszügen auf Phosphate untersucht, die durch Ammoniak bzw. Magnesiamixtur fällbar waren.

A. Gerste Nr. 1.

10,8 % Wassergehalt und
0,967 g Gesamtphosphorsäure, berechnet auf Trockensubstanz.

1. Bestimmung der gesamtlöslichen Phosphorverbindungen, als P_2O_5 berechnet.

50 g Gerste wurden mit 500 ccm Wasser und 5 ccm Toluol extrahiert und nach 18stündigem Stehen — 2 Stunden lang wurde wieder auf der Maschine geschüttelt — filtriert.

50 ccm dieses Filtrats enthielten an löslichen Phosphorverbindungen:

0,0322 g P_2O_5,

somit waren in Lösung:

0,644 g P_2O_5 auf 100 g lufttrockene Gerste und
0,725 g P_2O_5 auf Gerstentrockensubstanz berechnet,
d. i. 75,1 % der Gesamtphosphorsäure dieser Gerste.

2. Bestimmung der Phosphorsäure, die durch Zusatz von Ammoniak gefällt wird.

100 ccm des wässerigen Gerstenauszuges wurden mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Nach langem Schütteln entstand ein Niederschlag, der sich nach 12stündigem Stehen vollständig und kristallinisch zu Boden setzte. Er wurde filtriert, mit verdünntem Ammoniak gut nachgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Es resultierte 0,0455 g Niederschlag.

Würde derselbe aus Magnesiumpyrophosphat bestehen, so würde er 0,0292 g P_2O_5 entsprechen.

In Wirklichkeit enthielt der Niederschlag nach nochmaliger Lösung mit heißer Salpetersäure und schließlicher Fällung nach der Woyschen Methode nur: 0,0243 g P_2O_5. Die sich zeigende Differenz von 0,0049 g P_2O_5 ist jedenfalls darauf zurückzuführen, daß der Niederschlag $Ca_3(PO_4)_2$ und vielleicht auch $CaCO_3$ bzw. CaO aus oxalsaurem Kalk enthielt.

Es waren demnach durch Ammoniak fällbar

0,243 g P_2O_5 auf lufttrockene Gerste und
0,273 g P_2O_5 auf Trockensubstanz

berechnet, d. i. **37,7** % aller wasserlöslichen und **28,3** % der Gesamtphosphorsäure der Gerste.

3. Bestimmung der aus dem Filtrat des NH_3-Niederschlages durch Magnesiamixtur abscheidbaren Phosphorsäure.

Das oben erhaltene Filtrat kann an Phosphorsäure anorganischer Natur nur jene enthalten, die an Alkalien gebunden ist. Um sie zu bestimmen, wurde die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur, nachdem das Filtrat vorher fast neutral gemacht wurde, gefällt. Der entstehende Niederschlag blieb 24 Stunden stehen, wurde dann filtriert und mit verdünntem Ammoniak gut nachgewaschen, alsdann mit heißer Salpetersäure gelöst, und in dieser Lösung die Phosphorsäure nach Woy bestimmt. Man erhielt 0,0185 g P_2O_5.

Es waren deshalb:

0,207 g P_2O_5 auf Gerstentrockensubstanz

berechnet, d. i. **28,6** % der löslichen und **21,5** % der Gesamtphosphorsäure an Alkalien gebunden.

B. Dieselbe Gerste.

10,8 % Wassergehalt und
0,967 g Gesamtphosphorsäure in der Trockensubstanz.

1. Bestimmung der gesamtlöslichen Phosphorverbindungen, als P_2O_5 berechnet.

50 g gemahlene Gerste, 500 ccm Wasser und 5 ccm Toluol lieferten, in gewohnter Weise extrahiert, ein Filtrat, das in 50 ccm enthielt: 0,0341 g P_2O_5.

Somit waren in Lösung:

0,764 g P_2O_5 auf Gerstentrockensubstanz

berechnet, d. i. **79,0** % der Gesamtphosphorsäure dieser Gerste.

2. Bestimmung der Phosphorsäure, die durch Zusatz von Ammoniak gefällt wird.

In analoger Ausführung wie die vorige Analyse gaben 100 ccm des Auszuges schließlich: 0,0268 g P_2O_5.

Es waren deshalb durch Ammoniak fällbar:

0,268 g P_2O_5 auf lufttrockene Gerste und

0,300 g P_2O_5 auf Trockensubstanz

bezogen, d. i. **39,3** % aller löslichen und **31,1** % aller Phosphorsäure dieser Gerste.

3. Bestimmung der Phosphorsäure, abscheidbar durch Magnesiamixtur.

Das oben erhaltene Filtrat enthielt: 0,0215 g P_2O_5.

Es waren deshalb an Alkalien gebunden:

0,241 g P_2O_5 auf Gerstentrockensubstanz

berechnet, d. i. **31,5** % aller löslichen und **24,9** % der Gesamtphosphorsäure der Gerste.

C. Mährische Gerste.

1. Bestimmmung der gesamtlöslichen Phosphorverbindungen, als P_2O_5 berechnet.

11,91 % Wassergehalt und

0,907 g Gesamtphosphorsäure auf Trockensubstanz berechnet.

50 ccm des Filtrats ergaben 0,0292 g P_2O_5.

Demnach waren in Lösung:

0,663 g P_2O_5 auf Gerstentrockensubstanz

berechnet, d. i. **73,1** % der Gesamtphosphorsäure dieser Gerste.

2. Bestimmung der Phosphorsäure, die durch Zusatz von Ammoniak gefällt wird.

Versuche, wie des öfteren angegeben, durchgeführt, ergaben 0,0270 g P_2O_5.

Es waren deshalb durch Ammoniak fällbar:

0,270 g P_2O_5 auf lufttrockene Gerste und
0,306 g P_2O_5 auf Gerstentrockensubstanz

berechnet, d. i. **46,0** % aller löslichen und **34,1** % der Gesamtphosphorsäure dieser Gerste.

3. Bestimmung der Phosphorsäure, abscheidbar durch Magnesiamixtur.

Im obigen Filtrat wurden erhalten: 0,0158 g P_2O_5.

Es waren deshalb an Alkalien gebunden:

0,179 g P_2O_5 auf Gerstentrockensubstanz

berechnet, d. i. **26,9** % aller löslichen und **19,7** % der Gesamtphosphorsäure dieser Gerste.

D. Malz aus Gerste Nr. 1.

5,9 % Wassergehalt und
0,968 g Gesamtphosphorsäure auf Trockensubstanz berechnet.

1. Bestimmung der gesamtlöslichen Phosphorverbindungen, als P_2O_5 berechnet.

50 ccm des Filtrates ergaben 0,0296 g P_2O_5.

Demnach waren in Lösung:

0,632 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz

berechnet, d. i. **65,3** % der Gesamtphosphorsäure dieses Malzes.

2. Bestimmung der Phosphorsäure, fällbar durch Ammoniak.

Ausgeführte Versuche ergaben 0,0180 g P_2O_5.

Es waren deshalb durch Ammoniak fällbar:

0,192 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz

berechnet, d. i. **32,0** % aller löslichen und **19,8** % der Gesamtphosphorsäure dieses Malzes.

3. Bestimmung der Phosphorsäure, abscheidbar durch Magnesiamixtur.

Das oben erhaltene Filtrat enthielt 0,0180 g P_2O_5.
Es waren deshalb an Alkalien gebunden:

0,192 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz

berechnet, d. i. **32,0** % aller löslichen und **19,8** % der Gesamtphosphorsäure dieses Malzes.

E. Helles Malz.

7,85 % Wassergehalt und
0,841 g Gesamtphosphorsäure auf Trockensubstanz berechnet.

1. Bestimmung der gesamtlöslichen Phosphorverbindungen, als P_2O_5 berechnet.

50 ccm des Filtrates ergaben 0,0259 g P_2O_5.
Demnach waren in Lösung:

0,561 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz

berechnet, d. i. **66,7** % der Gesamtphosphorsäure dieses Malzes.

2. Bestimmung der Phosphorsäure, fällbar durch Ammoniak.

Ausgeführte Versuche ergaben 0,0226 g P_2O_5.
Es waren deshalb durch Ammoniak fällbar:

0,247 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz

berechnet, d. i. **43,7** % aller löslichen und **29,2** % der Gesamtphosphorsäure dieses Malzes.

3. Bestimmung der Phosphorsäure, abscheidbar durch Magnesiamixtur.

Das oben erhaltene Filtrat enthielt 0,0137 g P_2O_5.
Es waren deshalb an Alkalien gebunden:

0,148 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz

berechnet, d. i. **26,4** % aller löslichen und **17,6** % der Gesamtphosphorsäure dieses Malzes.

Zusammenstellung:

Untersucht	Gesamtlösl. P_2O_5	In Proz. der gesamtlöslichen Phosphorsäure		
		Durch NH_3 fällbar	Im Filtrat durch Magnesiamixtur fällbar	„Rest“
Gerste Nr. 1	0,725 g = 75,1%	0,273 g = 37,7%	0,207 g = 28,6%	0,245 g = 33,7%
Dieselbe Gerse	0,764 g = 79,0%	0,300 g = 39,3%	0,241 g = 31,5%	0,223 g = 29,2%
Mährische Gerste	0,663 g = 73,1%	0,306 g = 46,0%	0,179 g = 26,9%	0,178 g = 27,1%
Malz aus Gerste Nr. 1	0,632 g = 65,3%	0,192 g = 32,0%	0,192 g = 32,0%	0,248 g = 36,0%
Helles Malz	0,561 g = 66,7%	0,247 g = 43,7%	0,148 g = 26,4%	0,166 g = 29,9%

Die durch Wasser in Gerste und Malz gelösten Phosphorverbindungen sind demnach nicht vollständig anorganischer Natur; es verbleibt ein „Rest“, der organisch gebunden sein muß. Die gelöste Phosphorsäure verteilt sich hierbei in ziemlich gleichen Teilen als gebunden an Calcium bzw. Magnesium, an Kalium und endlich an organische Stoffe. Daß der als „Rest“ bezeichnete Teil wirklich organischer Natur ist, konnte in zweifacher Art bewiesen werden.

Das Filtrat der Niederschläge nämlich, in welchen die an Calcium bzw. Magnesium und an Kalium gebundene Phosphorsäure bereits abgeschieden war, reagierte als solches nicht mehr auf Phosphorsäure. Als es aber in einer Platinschale vollständig eingedampft, verkohlt und die Asche in Salpetersäure wieder gelöst war, da gelang es leicht, eine ziemlich starke Reaktion auf Phosphorsäure zu erhalten. Durch diese Behandlung wurden nämlich die organischen Stoffe, die den Phosphor in irgend einer Form gebunden enthalten, zerstört und somit mußte es möglich werden, Phosphorverbindungen nachzuweisen.

Die Zerstörung der organischen Stoffe und damit der Nachweis, daß der „Rest“ wirklich nicht anorganischer Natur ist, gelang auch noch auf andere Weise:

Trotz mehrtägigen Stehens konnte mit Magnesiamixtur in dem Filtrate, das von anorganischen Phosphaten schon befreit war, kein Niederschlag mehr erhalten werden. Man dampfte nun zur Entfernung des Ammoniaks auf ungefähr die Hälfte ein und gab dann konzentrierte Salpetersäure in ziemlich großen Quantitäten hinzu. Das Ganze wurde ca. eine Stunde gekocht, und so oft das Volumen kleiner, als ca. 25 ccm war. durch konzentrierte Salpetersäure ergänzt. Nach dem schließlichen Erkalten machte man wieder schwach ammoniakalisch, um mit Magnesiamixtur Phosphorsäure zu fällen. In der Tat erhielt man dabei einen Niederschlag der in gewöhnlicher Weise als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt wurde. In Salpetersäure nochmals gelöst und in dieser Lösung nach der Woyschen Methode geprüft, hat sich der Niederschlag tatsächlich stark phosphorhaltig erwiesen. Die Zerstörung der organischen Stoffe durch konzentrierte Salzsäure, statt durch Salpetersäure, führte dagegen zu keinem positiven Resultate.

In welcher Form der organisch gebundene Phosphor in der Lösung vorhanden ist, darüber läßt sich nichts Bestimmtes aussagen, da das Material für eine nähere Untersuchung nicht ausreichend war.

IV. Bestimmung von Calcium und Magnesium in den Ammoniakfällungen.

Es hat sich gezeigt, daß im wässerigen Gersten- und Malzauszug durch Ammoniak nach längerem Schütteln ein weißer kristallinischer Niederschlag entstand. Dieser wurde bislang so bestimmt und berechnet, als wenn er die gesamte wasserlösliche Phosphorsäure einzig nur an Magnesium gebunden enthielte. In Wirklichkeit aber ist ein Teil der wasserlöslichen Phosphorsäure auch an Calcium gebunden und deshalb soll nun festgestellt werden, in welchen Mengenverhältnissen Calcium

und Magnesium anwesend sind. Dazu mußte natürlich jener Niederschlag wieder benutzt werden, der auf Zusatz von Ammoniak zum wässerigen Gersten- bzw. Malzauszug entstand. Er wurde filtriert, gut ausgewaschen, getrocknet, geglüht und wie immer als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt und berechnet. Da er aber auch Calcium enthielt, wurde der geglühte Niederschlag wieder in heißer Salpetersäure gelöst und diese Lösung nun benutzt

a) zur Bestimmung des Calciums und
b) zur Bestimmung des Magnesiums.

A. Gerste Nr. 1.

Verwendet wurden:

0,1002 g des mit Ammoniak erhaltenen und geglühten Niederschlags, der 0,0625 g = 62,4 % P_2O_5 enthielt.

a) Bestimmung des Calciums.

In der salpetersauren Lösung obigen Niederschlags wurde in üblicher Weise das Calcium bestimmt. Der entstandene Niederschlag wurde nach 12stündigem Stehen filtriert, getrocknet, im Platintiegel verascht und schließlich auf dem Gebläse geglüht.

Es ergab sich:

0,0066 g CaO = **6,58 %** des ganzen Niederschlages.

b) Bestimmung des Magnesiums.

Hierzu wurde das oben sich ergebende Filtrat ammoniakalisch gemacht und mit Na_2HPO_4 versetzt. Es entstand ein Niederschlag, den man über Nacht absitzen ließ, hernach filtrierte, mit verdünntem Ammoniak gut auswusch, trocknete, veraschte und auf dem Gebläse glühte.

Er wog sodann: 0,0925 g $Mg_2P_2O_7$.

Diesen kämen 0,0336 g MgO gleich oder auch 33,53 %.

Der verwendete Niederschlag wog: 0,1002 g.

Er setzt sich also zusammen aus:

CaO:	0,0066 g =	6,58 %
MgO:	0,0336 g =	33,53 %
P_2O_5:	0,0625 g =	62,4 %
	0,1027 g	102,51 %

B. Mährische Gerste.

Verwendet wurden:

0,0477 g des mit Ammoniak erhaltenen und geglühten Niederschlags, der 0,0281 g = 58,9 % P_2O_5 enthielt.

a) Bestimmung des Calciums.

Analog wie oben wurden in der salpetersauren Lösung obigen Niederschlags erhalten:

0,0036 g CaO = **7,55** % des ganzen Niederschlags.

b) Bestimmung des Magnesiums.

Das erhaltene Filtrat enthielt 0,0445 g $Mg_2P_2O_7$ = 0,0162 g MgO, d. i. **33,9** % des ganzen Niederschlags.

Der verwendete Niederschlag wog 0,0477 g.

Er setzt sich also zusammen aus:

CaO:	0,0036 g =	7,55 %
MgO:	0,0162 g =	33,9 %
P_2O_5:	0,0281 g =	58,9 %
	0,0479 g	100,35 %

C. Malz aus Gerste Nr. 1.

Verwendet wurden:

0,0394 g des mit Ammoniak erhaltenen und geglühten Niederschlags, der 0,0246 g = 62,5 % P_2O_5 enthielt.

a) Bestimmung des Calciums.

Die salpetersaure Lösung obigen Niederschlags enthielt **kein** Calcium, weil hier Diammoniumoxalat keinen Niederschlag bewirkte.

b) Bestimmung des Magnesiums.

Mit Na_2HPO_4 dagegen erhielt man einen Niederschlag, und zwar

0,0385 g $Mg_2P_2O_7$ = 0,0139 g MgO, d. i. **36,1** % des ganzen Niederschlags.

Der verwendete Niederschlag wog 0,0394 g.

Er setzt sich also zusammen aus:

CaO:	—	= —
MgO:	0,0139 g	= 36,1 %
P_2O_5:	0,0246 g	= 62,5 %
	0,0385 g	98,6 %

D. Helles Malz.

Verwendet wurden:

0,0404 g des mit Ammoniak erhaltenen und geglühten Niederschlags, der 0,0258 g = 63,9 % P_2O_5 enthielt.

a) Bestimmung des Calciums.

Auch in diesem Malze konnte **kein** Calcium nachgewiesen werden.

b) Bestimmung des Magnesiums.

Es wurden erhalten:

0,0392 g $Mg_2P_2O_7$ = 0,0143 g MgO, d. i. **35,4** % des ganzen Niederschlags.

Der verwendete Niederschlag wog 0,0404 g.

Er setzt sich also zusammen aus:

CaO:	—	= —
MgO:	0,0143 g	= 35,4 %
P_2O_5:	0,0258 g	= 63,8 %
	0,0401 g	99,2 %

(Zusammenstellung siehe S. 42.)

Diese Zahlen, die angesichts des Umstandes, daß man es mit sehr kleinen Mengen zu tun hat, immerhin gut stimmen, beweisen, daß Gerste und speziell Malz weitaus mehr Magnesium-, als Calciumsalze enthalten. Daß im wässerigen Auszuge beim

Zusammenstellung.

Untersucht	In dem mit NH_3 erhaltenen Niederschlag sind enthalten		
	CaO	MgO	P_2O_5
Gerste Nr. 1	6,6 %	33,5 %	62,4 %
Mährische Gerste	7,55 %	33,9 %	58,9 %
Malz aus Gerste Nr. 1	—	36,1 %	62,5 %
Helles Malz	—	35,4 %	63,8 %

Malze gar keine Calciumsalze gefunden wurden, mag durch Vorgänge beim Weichprozeß begründet sein, durch welche die ohnehin geringen Mengen etwa löslicher Calciumsalze der Gerste unlöslich gemacht werden.

V. Verhalten der Phosphorverbindungen bei sukzessiver Extraktion von Gerste und Malz mit Wasser und Alkohol oder umgekehrt.

Die in Wasser und Alkohol löslichen Phosphorverbindungen wurden in der Weise erhalten, daß man jedesmal frisches Material mit Wasser und mit Alkohol extrahierte. Dabei waren, wie dies im Abschnitt VIII, 2 dargetan wird, mit Alkohol in der Gerste durchschnittlich 3,66 % und im Malze 5,91 % der Gesamtphosphorsäure in Lösung zu bringen. Da sich nun in dem wasserlöslichen Anteil augenscheinlich auch organische Phosphorverbindungen vorfanden und somit alkohollösliche Phosphate in den Wasserextrakt übergehen konnten, so war es von Interesse, eine Gerste zuerst mit Wasser und den hierbei bleibenden Rückstand mit Alkohol zu behandeln.

Ebenso konnte der Wasserextrakt durch eine vorangehende Behandlung der Gerste mit Alkohol beeinflußt werden. Daß eine solche Beeinflussung stattfand, ließen schon frühere Versuche erwarten.

Die Versuche zur sukzesiven Extraktion mit Wasser und Alkohol, bei welchen auch der schließlich verbleibende Rückstand auf Phosphorsäure untersucht wurde, wurden folgendermaßen ausgeführt:

A. Gerste Nr. 1.

10,8 % Wassergehalt und
0,967 g P_2O_5 Gesamtphosphorsäure auf Trockensubstanz berechnet.

50 g Gerste, 500 ccm Wasser und 5 ccm Toluol wurden auf der Maschine 2 Stunden geschüttelt und dann weitere 16 Stunden lang stehen gelassen. Hernach wurde filtriert.

50 ccm dieses Filtrates ergaben an löslicher Phosphorsäure: 0,0300 g P_2O_5.

Es waren deshalb löslich:

0,673 g P_2O_5 auf Gerstentrockensubstanz berechnet, d. i. **69,7** % der Gesamtphosphorsäure dieser Gerste.

Die so durch Wasser extrahierte Gerste wurde nun so gut wie möglich vom Filter abgenommen und auf einer Glasplatte an einem mäßig warmen Orte zum Trocknen ausgebreitet.

Nach 2 Tagen erschien sie genügend trocken; es wurde zunächst der Wassergehalt bestimmt und zu 13,12 % berechnet. Alsdann brachte man 15 g dieser Substanz in den Soxhletschen Extraktionsapparat, um sie mit 96 Vol. % Alkohol 20 Stunden lang zu extrahieren. Durch Verdampfen des Alkohols resultierte wiederum ein Extraktionsrückstand, den man vorsichtig verkohlte, veraschte und schließlich in Salpetersäure löste, um in dieser Lösung in gewohnter Art die Phosphorsäure zu bestimmen.

Dabei wurden erhalten: 0,0026 g P_2O_5.

Es waren deshalb in Alkohol noch löslich:

0,0194 g P_2O_5 auf Gerstentrockensubstanz berechnet, d. i. **2,01** % der Gesamtphosphorsäure dieser Gerste.

Es erübrigte sich noch, jenen Rest an Phosphorsäure zu bestimmen, der noch in dieser durch Wasser und Alkohol bereits extrahierten Gerste verblieb.

Dazu war zunächst wieder der Wassergehalt festzustellen, der sich zu 10,83 % ergab. Um endlich den Rest an Phosphorverbindungen zu bestimmen, mußte eine genau abgewogene Menge dieser nach Extraktion mit Wasser und Alkohol resultierenden Gerste verascht werden. Die schließlich weiße Asche wurde wieder in verdünnter Salpetersäure gelöst und in dieser Lösung dann die Phosphorsäure bestimmt.

In einem Falle wurden 2,7056 g dieser Gerste verwendet und erhalten: 0,0096 g P_2O_5.

Im anderen Falle ergaben 4,2216 g dieser Gerste: 0,0151 g P_2O_5.

Umgerechnet würden beide durchschnittlich ergeben:

0,397 g P_2O_5 auf Gerstentrockensubstanz

berechnet, d. i. **41,1** % der Gesamtphosphorsäure dieser Gerste.

Es ergab sich somit:

a) Durch Wasser geht von 100 g Gerste Nr. 1 in Lösung: . 0,673 g = 69,7 % aller P_2O_5.

b) Durch Alkohol aus 100 g bereits mit Wasser behandelter Gerste: . . . . . 0,019 g = 2,01 % „ „

c) In der Asche der mit Wasser und Alkohol behandelten Gerste verbleibt: . . . . 0,397 g = **41,1** % „ „

Zur Vermeidung von Mißverständnissen sei hier nochmals ausdrücklich bemerkt, daß sich hier und in den nun folgenden Bestimmungen die Zahlen unter b und c nicht auf 100 Teile der ursprünglichen Gerste, sondern auf 100 Teile des jeweils untersuchten Materials beziehen.

B. Mährische Gerste.

11,9 % Wassergehalt und

0,907 g P_2O_5 Gesamtphosphorsäure auf Trockensubstanz berechnet.

Diese Analyse wurde genau so wie die vorhergehende durchgeführt.

a) Extraktion mit Wasser.

In 50 ccm des dabei resultierenden Filtrates erhielt man: 0,0292 g P_2O_5.

Es waren demnach durch Wasser löslich:

0,663 g P_2O_5 auf Gerstentrockensubstanz

berechnet, d. i. **73,1** % der Gesamtphosphorsäure dieser Gerste.

b) Behandlung mit Alkohol.

1. Wasserbestimmung:
   Es ergab sich: 13,92 % Wasser.
2. Bestimmung der Phosphorsäure:
   Zur Extraktion, die genau so wie schon des öftern beschrieben, durchgeführt wurde, verwendete man 20 g und erhielt schließlich im Extrakt: 0,0033 g P_2O_5.

Es waren demnach durch Alkohol noch löslich:

0,0187 g P_2O_5 auf Gerstentrockensubstanz

berechnet, d. i. **2,06** % der Gesamtphosphorsäure dieser Gerste.

c) Bestimmung der Phosphorsäure in der Asche dieser aus beiden Extraktionen resultierenden Gerste.

1. Wasserbestimmung:
   Es ergaben sich: 9,59 % Wasser.
2. Bestimmung der Phosphorsäure:
   Zur Veraschung wurden verwendet 4,3893 g Gerste und erhalten: 0,0140 g P_2O_5.

Es waren deshalb noch in der Asche:

0,352 g P_2O_5 auf Gerstentrockensubstanz

berechnet, d. i. **38,8** % der Gesamtphosphorsäure dieser Gerste.

Es ergab sich somit:

a) Durch Wasser gehen von 100 g mährischer Gerste in Lösung: 0,663 g = 73,1 % aller P_2O_5.
b) Durch Alkohol aus 100 g bereits mit Wasser behandelten Gerste: . . . . . 0,018 g = 2,06 % „ „
c) In der Asche der mit Wasser und Alkohol behandelten Gerste verbleibt: . . . . 0,352 g = 38,8 % „ „

C. Malz aus Gerste Nr. 1.

Zur Verwendung kam ein frisch aus Gerste Nr. 1 hergestelltes Malz. Es wurde im wesentlichen nach den im Laboratorium üblichen Bedingungen erhalten. Die Gerste wurde in einem Siebe durch fließendes Wasser gründlich gereinigt und in ein Gefäß gebracht, mit Wasser übergossen, des öfteren umgerührt und von Schwimmgerste befreit. Nach 60stündigem Weichen wurde sie zur Keimung angestellt und nun — abweichend von dem früher betrachteten Malze — statt 8 Tage 10 Tage wachsen lassen, um so die Auflösung des Keimgutes aufs beste herbeizuführen. Das darauffolgende Schwelken und Darren lieferte ein Malz, das wiederum fein gemahlen wurde und einen Wassergehalt von 5 % aufwies. Die Bestimmung der Gesamtphosphorsäure ergab 0,985 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz berechnet. Mit diesem Malze wurden nun auch die genannten Extraktionen vorgenommen.

a) Die Extraktion mit Wasser.

50 ccm des klaren Filtrates ergaben: 0,0312 g P_2O_5.
Es waren demnach mit Wasser löslich:

0,657 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz
berechnet, d. i. **66,7** % der Gesamtphosphorsäure dieses Malzes.

Trotz der besseren Bedingungen für die Auflösung wurden demnach weder im Gehalt an Gesamtphosphorsäure, noch an gesamtlöslicher Phosphorsäure des Malzes wesentliche Unterschiede erzielt.

b) Extraktion mit Alkohol.

1. Wasserbestimmung:
   Es ergaben sich: 5,89 % H_2O.
2. Bestimmung der Phosphorsäure:
   25 g dieses extrahierten Malzes lieferten: 0,0027 g P_2O_5.
   Es waren demnach mit Alkohol noch löslich:

0,0115 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz
berechnet, d. i. **1,16** % der Gesamtphosphorsäure des Malzes.

c) Bestimmung der Phosphorsäure in der Asche dieses aus beiden Extraktionen resultierenden Malzes.

1. Wasserbestimmung:

Es ergab sich: 8,36 % Wasser.

2. Bestimmung der Phosphorsäure:

In einem Falle wurden 2,9989 g Malz verwendet und erhalten: 0,0143 g P_2O_5.

Im anderen Falle lieferten 3,0046 g Malz: 0,0151 g P_2O_5.

Umgerechnet würden beide durchschnittlich ergeben, als in der Asche verbleibend:

0,533 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz

berechnet, d. i. **54,11** % der Gesamtphosphorsäure dieses Malzes.

Es ergab sich somit:

a) Durch Wasser geht von 100 g Malz aus Gerste Nr. 1 in Lösung: . . . . . 0,657 g = 66,7 % aller P_2O_5.

b) Durch Alkohol in 100 g bereits mit Wasser extrahierten Malzes: . . . . . 0,011 g = 1,16 % „ „

c) In der Asche des mit Wasser und Alkohol behandelten Malzes verbleiben als Rest: 0,533 g = 54,11 % „ „

Zur sukzessiven Extraktion der Gerste und des Malzes mit Alkohol und dann mit Wasser wurde folgendermaßen verfahren:

A. Gerste Nr. 1.

10,8 % Wassergehalt und
0,967 g P_2O_5 Gesamtphosphorsäure auf Trockensubstanz berechnet.

a) Behandlung mit Alkohol.

Zur Extraktion mit Alkohol bediente man sich zweier Soxhletschen Apparate, in welchen man je 40 g Gerste Nr. 1 20 Stunden lang extrahierte. Die dabei sich ergebenden Extrakte lieferten einerseits: 0,0109 g P_2O_5
und andererseits: 0,0142 g P_2O_5.

Dies umgerechnet würde im Mittel ergeben, daß durch Alkohol löslich sind:

0,0354 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz

berechnet, d. i. **3,66** % der Gesamtphosphorsäure dieses Malzes.

b) Behandlung mit Wasser.

Hierzu wurde Hülse samt Inhalt bei mäßiger Wärme 6 Stunden lang getrocknet, um so die mit Alkohol extrahierte Gerste leicht aus der Hülse herauszubringen. Die Gerste wurde noch einige Stunden lang getrocknet und eine Wasserbestimmung ausgeführt. Es ergab sich ein Wassergehalt von: 9,46 %.

Zur Bestimmung der noch wasserlöslichen Phosphorsäure wurden 50 g dieser Gerste mit 500 ccm Wasser und 5 ccm Toluol versetzt, 2 Stunden lang auf der Maschine geschüttelt und nun 16 Stunden stehen gelassen.

50 ccm des Filtrates ergaben: 0,0151 g P_2O_5.

Es waren demnach noch durch Wasser löslich:

0,339 g P_2O_5 auf Gerstentrockensubstanz

berechnet, d. i. **35,05** % der Gesamtphosphorsäure dieser Gerste

c) Bestimmung der Phosphorsäure in der Asche der aus den zwei Extraktionen resultierenden Gerste.

1. Wasserbestimmung:
   Es ergaben sich: 11,32 % H_2O.
2. Bestimmung der Phosphorsäure:

Zwei Versuche ergaben im Mittel, daß in der Asche verblieben: 0,762 g P_2O_5, d. i. **78,91** % der Gesamtphosphorsäure der Gerste.

Es ergab sich somit:

a) Durch Alkohol gehen von 100 g Gerste Nr. 1 im Mittel in Lösung:	0,0354 g	= 3,66 %	aller P_2O_5.
b) Durch Wasser aus 100 g bereits mit Alkohol behandelter Gerste:	0,339 g	= 35,05 %	„ „
c) In der Asche mit Wasser und Alkohol behandelten Gerste verbleibt als Rest:	0,762 g	= 78,91 %	„ „

B. Malz aus Gerste Nr. 1.

5 % Wassergehalt und
0,985 g Gesamtphosphorsäure auf Trockensubstanz berechnet.

Die wie bei der Gerste angestellten und durchgeführten Versuche ergaben:

a) Behandlung mit Alkohol.

Es waren durch Alkohol löslich:
0,0600 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz
berechnet, d. i. **6,03** % der Gesamtphosphorsäure dieses Malzes.

b) Extraktion mit Wasser.

In Lösung wurden erhalten:
0,270 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz
berechnet, d. i. **27,41** % aller Phosphorsäure des Malzes.

c) Bestimmung der Phosphorsäure in der Asche des aus den zwei Extraktionen resultierenden Malzes.

Es ergab die Asche von diesem Malze:
0,834 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz
berechnet, d. i. **84,67** % der Gesamtphosphorsäure dieses Malzes.

Es ergab sich somit:

a) Durch Alkohol geht von 100 g Malz aus Gerste Nr. 1 in Lösung: . . . . . 0,0600 g = 6,03 % aller P_2O_5.
b) Durch Wasser aus 100 g bereits mit Alkohol behandelten Malzes: . . . . . 0,270 g = 27,41 % „ „
c) In der Asche des mit Wasser und Alkohol behandelten Malzes verbleibt als Rest: . 0,834 g = 84,67 % „ „

Die sukzessive Wasser- und Alkoholextraktion ergab keinen wesentlichen Unterschied gegenüber der getrennten bzw. einzelnen Extraktion der Gerste mit diesen Lösungs-

mitteln. Anders verhält es sich, wenn Gerste bzw. Malz zuerst mit Alkohol behandelt wird; hier zeigt sich, daß der Teil jener Phosphorverbindungen, welcher ursprünglich in Wasser löslich war, nunmehr bedeutend kleiner geworden ist; während andererseits die Werte für die in Alkohol löslichen Phosphorverbindungen sich keineswegs stark geändert und die unlöslichen Phosphorverbindungen sich beträchtlich vermehrt haben.

Dieses Verhalten führt zu der folgenden Frage.

VI. Sind bei der Wasserextraktion der Gerste und des Malzes enzymatische Vorgänge im Spiele?

Bei der Extraktion der Gerste und des Malzes mit Wasser wurde gleich eingangs die Erfahrung gemacht, daß man nie wirklich konstante Werte erhielt, solange man auch die Extraktion fortsetzen mochte; immer wurde noch eine allerdings geringe Zunahme an löslichen Phosphorverbindungen konstatiert. Dieses Verhalten ließ schon damals vermuten, daß beim Auslaugen der Phosphorverbindungen enzymatische Prozesse eine Rolle spielen, insofern, als sie bewirken müßten, daß ursprünglich unlösliche Phosphate durch Hydrolyse löslich werden.

Hierzu kommt neuerdings die Tatsache, daß Gerste und Malz bedeutend weniger wasserlösliche Phosphorverbindungen liefern, wenn sie zuerst mit 96 Vol-% Alkohol im Soxhletschen Extraktionsapparat behandelt werden.

Das gleiche Ergebnis wurde erhalten, als Gerste zum sicheren Abtöten aller Enzymwirkung mit Alkohol (96 Vol-%) in der Hitze behandelt und dann erst mit Wasser extrahiert wurde.

In 100 g einer Gerste, in welcher sonst 79 % der Gesamtphosphorsäure löslich waren, konnten nach der Behandlung mit Alkohol nur mehr 45 % an Phosphorverbindungen durch Wasser zur Lösung gebracht werden.

Demnach ist also anzunehmen, daß tatsächlich bei der Auslaugung der Phosphorverbindungen mit Wasser enzymatische

Vorgänge eine bedeutende Rolle spielen; ja, daß die Menge der gelösten Phosphorverbindungen durch diese wesentlich bedingt wird. Je nachdem also der Wasserextraktion eine Behandlungsweise der Gerste und des Malzes vorangeht, die diese fermentativen Wirkungen mehr oder minder beeinträchtigt, sind weniger oder mehr Phosphorverbindungen löslich.

VII. In welchem Umfange werden die Phosphorverbindungen von diesen Vorgängen beeinflußt?

Durch eine vorangehende Extraktion der Gerste und des Malzes mit Alkohol (96 Vol.-%) bewirkt man, daß durch Wasser nur mehr ein kleinerer Teil an Phosphorverbindungen löslich ist.

Da die Enzyme durch die Alkoholbehandlung unwirksam gemacht werden, so muß jener Teil an Phosphorverbindungen, der nach der Behandlung mit Alkohol in Wasser löslich ist, als solcher schon ursprünglich in löslicher Form in der Gerste bzw. im Malze vorhanden sein. Dieser Teil ist nun immer nahezu gleichgroß, solange auch die Behandlung von Gerste bzw. Malz mit dem enzymtötenden Alkohol dauern, oder so verschieden hohe Temperatur man auch zur Extraktion anwenden mag. Dieser Teil stimmte mit jenen anorganischen Phosphorsäurewerten überein, die man jeweils im wässerigen Auszuge durch Fällung mit Ammoniak oder mit Magnesiamixtur erhielt.

Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob vielleicht eines der beiden obigen Fällungsmittel keinen Niederschlag mehr hervorruft, wenn man Gerste bzw. Malz vorher derart behandelt, daß Enzymwirkung nicht auftreten konnte.

Zu dieser Feststellung dienten drei Verfahren.

1. Verfahren.

Die Enzyme wurden durch Behandlung mit 96 Vol.-%igem Alkohol abgetötet.

A. Gerste Nr. 1.

10,8 % Wassergehalt und
0,967 g P_2O_5 Gesamtphosphorsäure auf Trockensubstanz berechnet.

20 g Gerste Nr. 1 wurden in einem Becherglase mit 50 ccm 96 Vol.-% Alkohol versetzt und unter beständigem Umrühren eine halbe Stunde lang im kochenden Wasserbade erhitzt. Hernach wurde der Alkohol verdampft und der Rückstand völlig getrocknet, um nunmehr mit 200 ccm Wasser und 2 ccm Toluol in üblicher Weise 18 Stunden lang extrahiert zu werden.

25 ccm dieses Filtrates ergaben schließlich: 0,0082 g P_2O_5.

Es waren demnach nach der Behandlung mit Alkohol noch in Wasser löslich:

0,367 g P_2O_5 auf Gerstentrockensubstanz

bezogen, oder **37,9** % aller Phosphorsäure; während in der ursprünglichen Gerste 69,7 % löslich waren.

Andere 100 ccm des Filtrates wurden verwendet, um festzustellen, wieviel Phosphorsäure durch Ammoniak und wieviel durch Magnesiamixtur fällbar war. Es ergab sich hierbei, daß trotz kräftigen Schüttelns und langen Stehens durch überschüssiges Ammoniak kein Niederschlag erzielt werden konnte.

Dagegen bewirkte Magnesiamixtur eine Ausscheidung, in welcher nach der Woyschen Methode 0,031 g P_2O_5 enthalten waren.

Es waren demnach durch Magnesiamixtur fällbar nach der Behandlung der Gerste mit Alkohol:

0,348 g P_2O_5 auf Gerstentrockensubstanz

bezogen = **94,9** % aller löslichen Phosphorsäure.

B. Malz aus Gerste Nr. 1.

5 % Wassergehalt und
0,985 g P_2O_5 Gesamtphosphorsäure auf Trockensubstanz berechnet.

Ganz entsprechend behandelte man 20 g Malz und erhielt schließlich:

In 25 ccm des Filtrates: 0,0068 g P_2O_5.

Es waren demnach mit Wasser löslich:

0,286 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz

berechnet, d. i. **29,0** % der Gesamtphosphorsäure dieses Malzes; während im ursprünglichen Malze 65,3 % in Lösung gingen.

Andere 100 ccm des Filtrates wurden mit Ammoniak versetzt und unter häufigem Umrühren 24 Stunden lang stehen gelassen. Im Gegensatze zur Gerste hatte sich dann — wenn auch nur recht schwach — ein Niederschlag gebildet, der nach der Woyschen Methode ergab: 0,0077 g P_2O_5.

Es waren demnach nach der Behandlung des Malzes mit Alkohol durch Ammoniak fällbar:

0,081 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz

berechnet, d. i. **28,3** % aller löslichen Phosphorsäure.

Die Behandlung des Filtrates mit Magnesiamixtur ergab 0,0180 g P_2O_5.

Es waren demnach nach der Behandlung des Malzes mit Alkohol durch Magnesiamixtur noch fällbar:

0,190 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz

berechnet, d. i. **66,4** % aller löslichen Phosphorsäure:

Zusammenstellung.

Nach der Behandlung von je 100 g Trockensubstanz mit Alkohol sind:

	Mit H_2O löslich	Durch NH_3 fällbar	Durch Magnesiamixtur fällbar	In 100 g verbleibt als Rest
Gerste Nr. 1	0,367 g P_2O_5	—	0,348 g P_2O_5	0,019 g P_2O_5
Malz, aus Gerste Nr. 1	0,286 g P_2O_5	0,081 g P_2O_5	0,190 g P_2O_5	0,015 g P_2O_5

Aus diesen Versuchen ergibt sich also, daß nach der Behandlung mit Alkohol die im wässerigen Auszuge sonst mit Ammoniak fällbaren Phosphorverbindungen bei der Gerste sämtlich, beim Malze zum größten Teil unlöslich werden. — Dagegen kommen an Alkalien gebundene lösliche Phosphorverbindungen sowohl in der Gerste als im Malze auch nach der Alkoholextraktion vor.

Es ist bemerkenswert, daß im Malze auch nach der Behandlung mit Alkohol noch lösliche, durch Ammoniak fällbare Phosphorsäure nachweisbar war.

Die beiden anderen noch angeführten Verfahren sind wegen der ihnen anhaftenden Mängel nicht einwandfrei. Sie können zur Beweisführung deshalb nur so weit herangezogen werden, als sie lediglich bestätigen, daß die Gerste und das Malz ursprünglich anorganische Phosphate enthalten.

2. Verfahren.

Verfahren von Schulze u. Castoro.

Das bereits in der Einleitung dieser Arbeit beschriebene Verfahren beruht darauf, daß sowohl frisch gefälltes Tricalciumphosphat als auch Dicalciumphosphat in einer neutralen Lösung von Ammoniumcitrat löslich ist und daß in dieser Lösung die Phosphorsäure durch Magnesiamixtur wieder ausgefällt werden kann. Als zur Bestimmung anorganischer Phosphate in Gerste und Malz die beiden Methoden von Schulze u. Castoro angewandt wurden, zeigte sich, daß man mit Magnesiamixtur in der Ammoniumcitratlösung keinen oder doch einen so geringen Niederschlag erhielt, daß man ihn quantitativ nicht bestimmen konnte. Scheinbar enthält demnach weder Gerste noch Malz anorganische Phosphate.

Da diese Ergebnisse den früheren völlig widersprechen, wurde versucht, die Schulzeschen Versuche in bezug auf die anzuwendenden Mengenverhältnisse zu verändern.

Zur Untersuchung wurden nicht 9—10 g, sondern sowohl von Gerste als von Malz je 25 g verwendet und mit je 50 ccm verdünnter Chlorcalciumlösung durchtränkt. Nach 24stündigem Stehen wurden 150 ccm Ammoniumcitrat hinzugesetzt, einen Tag lang stehen gelassen und schließlich filtriert. Mit Magnesiamixtur ergab sich alsdann:

a) Mit der Gerste Nr. 1.

10,8 % Wassergehalt und
0,967 g P_2O_5 Gesamtphosphorsäure auf Trockensubstanz berechnet.

In 140 ccm des Filtrates:

0,025 g $Mg_2P_2O_7$ = 0,0158 g P_2O_5 oder
0,101 g P_2O_5 auf Gerstentrockensubstanz

berechnet, d. i. **10,5** % der Gesamtphosphorsäure.

b) Mit Malz aus Gerste Nr. 1.

5 % Wassergehalt und
0,985 g P_2O_5 Gesamtphosphorsäure auf Trockensubstanz berechnet.

In 140 ccm des Filtrates:

0,095 g $Mg_2P_2O_7$ = 0,061 g P_2O_5 oder
0,370 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz

berechnet, d. i. **37,5** % der Gesamtphosphorsäure.

Wenn die sich hier ergebenden Resultate zahlenmäßig mit denen des ersten Verfahrens in bezug auf die Gerste nicht übereinstimmen, so mag das in den Mängeln dieser Methode liegen, besonders wenn sie für so große Mengen angewandt wird. Trotzdem besagt diese Analyse, daß die Gerste als solche anorganische Phosphorverbindungen enthält.

Die Zahlen beim Malz stimmen annähernd überein mit den durch das erste Verfahren gelieferten Werten.

3. Verfahren.

Die Enzymwirkung wird durch Eintragen von Gerste in kochendes Wasser aufgehoben.

Mährische Gerste:

12,16 % Wassergehalt und
0,895 g P_2O_5 Gesamtphosphorsäure auf Trockensubstanz berechnet.

Der Versuch ähnelt dem ersten Verfahren.

20 g gemahlene Gerste wurden in einer Porzellanschale zu 100 g kochendem, destilliertem Wasser gebracht, um die Enzyme zu töten. Dies konnte aber nicht gleichmäßig durchgeführt werden, weil das Mehl sich stellenweise zusammenballte, wodurch wohl die enzymatische Wirkung teilweise bestehen bleiben konnte. Immerhin mußte sich aber ergeben,

daß die so behandelte Gerste weniger wasserlösliche Phosphorverbindungen enthält. Die Masse wurde soweit als möglich auf dem Wasserbade und dann 15 Stunden lang im Trockenschranke intensiv getrocknet. Hernach wurde die harte Masse pulverisiert und abermals 4 Stunden getrocknet; dann wurde sie mit 250 ccm Wasser und 2,5 ccm Toluol versetzt und 18 Stunden lang inkl. 2stündigem Schütteln auf der Maschine extrahiert.

a) Bestimmung der löslichen Phosphorsäure.

Es waren durch Wasser löslich:

0,518 g P_2O_5 auf Gerstentrockensubstanz

bezogen, d. i. **57,9** % aller Phosphorsäure dieser Gerste.

b) Bestimmung der Phosphorsäure, fällbar durch Ammoniak.

100 ccm des Filtrates wurden mit überschüssigem Ammoniak versetzt, lange Zeit geschüttelt und 12 Stunden stehen gelassen, Es bildete sich ein schwacher Niederschlag, der nach Woy 0,0088 g P_2O_5 ergab.

Es waren also durch Ammoniak fällbar:

0,125 g P_2O_5 auf Gerstentrockensubstanz

bezogen, d. i. **24,1** % der gelösten Phosphorverbindungen.

c) Bestimmung der Phosphorsäure, abscheidbar durch Magnesiamixtur.

Es waren fällbar:

0,216 g P_2O_5 auf Gerstentrockensubstanz

bezogen, d. i. **41,7** % der gelösten Phosphorverbindungen.

Die gehegte Befürchtung, daß durch Eintragen von 20 g Gerstenmehl in 100 ccm kochendes Wasser nicht alle Enzyme getötet werden, hat sich bewahrheitet, insofern, als einerseits noch ziemlich viele organische Phosphorverbindungen sich mitgelöst hatten, und andererseits auch verhältnismäßig viele durch Ammoniak fällbare Phosphorverbindungen noch bestimmbar waren. Immerhin hatten diese bedeutend abgenommen,

während die an Alkalien gebundenen Phosphorverbindungen auch hier fast genau so viel waren, als ursprünglich in Lösung gingen.

Mögen für alle drei Verfahren in den einzelnen Bestimmungen die einzelnen Analysenzahlen mehr oder minder schwanken, so liefern dennoch alle drei folgendes beachtenswerte Ergebnis:

I. Die Gerste und das Malz enthalten anorganische Phosphorsäure, gebunden an Alkali.

II. Die im wäßrigen Extrakte der Gerste durch Ammoniak fällbare Phosphorsäure muß sich in organischer Bindung in der Gerste vorfinden und erst durch enzymatische Prozesse löslich werden.

III. Letzteres hat für das Malz nur teilweise Geltung, weil dieses — wenn auch wenig — anorganische, durch Ammoniak fällbare, also an Calcium bzw. Magnesium gebundene Phosphorsäure enthält.

VIII. Der organisch gebundene Phosphor im Alkohol- und Ätherextrakt.

Während bisher nur von den Phosphorverbindungen der Gerste und des Malzes die Rede war, die durch Wasser in Lösung gehen und die größtenteils anorganischer, teilweise auch organischer Natur sind, sollen jetzt jene organischen Phosphorverbindungen betrachtet werden, die durch Äther, durch Alkohol und durch ein Gemisch beider zur Lösung gebracht werden.

A. Gerste Nr. 1.

10,8 % Wassergehalt und
0,967 g P_2O_5 Gesamtphosphorsäure auf Trockensubstanz berechnet.

1. Extraktion mit Äther.

Ein Soxhletscher Extraktionsapparat war einerseits mit dem Äther enthaltenden Extraktionskölbchen, andererseits mit

einem aufwärts gerichteten Kühler dicht verbunden. In die innerhalb des Extraktionsapparates sich befindliche fettfreie Papierhülse brachte man 25 g der Gerste Nr. 1 und extrahierte diese 20 Stunden lang mit Äther, den man durch ein heißes Wasserbad im Sieden erhielt. Die Extraktionsflüssigkeit wurde hernach in eine Platinschale gebracht, der Äther aus dem Wasserbade vorsichtig verdampft und der verbleibende Rückstand verkohlt. Nach kurzem Erhitzen wurde mit Soda und Salpeter geschmolzen und die Schmelze in verdünnter Salpetersäure gelöst. In dieser Lösung war aber die Phosphorsäure quantitativ nicht bestimmbar; dagegen konnte qualitativ eine deutliche Phosphorsäurereaktion erzielt werden.

2. Extraktion mit Alkohol (96 Vol.-%).

Der Versuch wurde entsprechend dem vorhergehenden ausgeführt. Damit der Alkohol im Sieden verblieb, ward das Extraktionskölbchen auf ein Drahtnetz mit seitlichem Asbestschutze gestellt, um 25 g Gerste Nr. 1 20 Stunden lang zu extrahieren. Der vom Alkohol befreite Extraktionsrückstand wurde wiederum verkohlt, mit Soda und Salpeter geschmolzen und schließlich wurde die Phosphorsäure nach Woy bestimmt. Dabei erhielt man bei den zwei Versuchen

a) im ersten Falle:

Es waren:

0,0305 g P_8O_5 auf Gerstentrockensubstanz

berechnet oder **3,16** % der Gesamtphosphorsäure dieser Gerste in Alkohol löslich.

b) im zweiten Falle:

Es waren:

0,0401 g P_2O_5 auf Gerstentrockensubstanz

berechnet, d. i. **4,16** % der Gesamtphosphorsäure dieser Gerste löslich.

Durchschnittlich waren demnach mit Alkohol in Lösung zu bringen:

3,66 % der Gesamtphosphorsäure dieser Gerste.

3. Extraktion mit Alkohol + Äther.

25 g Gerste wurden 20 Stunden lang extrahiert mit einem Gemisch, bestehend aus 2 Teilen Alkohol und 1 Teil Äther, das im kochenden Wasserbade siedend erhalten wurde. Damit der Äther bei dieser hohen Siedetemperatur (80°) sich nicht verflüchtigte, mußte mit einem großen Kühler stark gekühlt werden.

Die Phosphorsäurebestimmung ergab: 0,0021 g P_2O_5.

Es waren demnach in diesem Gemische löslich:

0,0095 g P_2O_5 auf Gerstentrockensubstanz berechnet, d. i. **0,99** % der Gesamtphosphorsäure dieser Gerste.

B. Malz aus Gerste Nr. 1.

5 % Wassergehalt und
0,985 g P_2O_5 Gesamtphosphorsäure auf Trockensubstanz berechnet.

1. Extraktion mit Äther.

Es wurden 25 g Malz angewandt und wiederum 20 Stunden extrahiert. In der salpetersauren Lösung des Extraktionsrückstandes wurden gefunden: 0,0012 g P_2O_5.

Demnach waren durch Äther löslich:

0,0053 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz berechnet, d. i. **0,6** % der Gesamtphosphorsäure dieses Malzes.

2. Extraktion mit Alkohol (96 Vol.-%).

Die analog der Gerste behandelten 25 g Malz lieferten in drei Versuchen:

a) im ersten Fall:

0,0531 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz berechnet, d. i. **5,47** % der Gesamtphosphorsäure dieses Malzes.

b) im zweiten Fall:

0,0693 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz berechnet, d. i. **7,16** % der Gesamtphosphorsäure dieses Malzes.

c) im dritten Falle:

0,0493 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz

berechnet, d. i. 5,09 % der Gesamtphosphorsäure dieses Malzes.

Durchschnittlich waren also durch Extraktion mit Alkohol in Lösung zu bringen:

5,91 % der Gesamtphosphorsäure dieses Malzes.

3. Extraktion mit Alkohol + Äther.

25 g Malz ergaben nach analoger Behandlung wie bei der Gerste, d. h. nach 20stündiger Behandlung, in der Lösung des Extraktionsrückstandes:

0,0040 g P_2O_5.

Es waren demnach in diesem Gemische löslich:

0,0170 g P_2O_5 auf Malztrockensubstanz

berechnet, d. i. 1,76 % der Gesamtphosphorsäure dieses Malzes.

Zusammenstellung.

Extrahiert mit	Gerste			Malz			
			Im Mittel				Im Mittel
Äther	—	—	—	0,6 %	—	—	0,6 %
Alkohol	3,16 %	4,16 %	3,66 %	5,47 %	7,16 %	5,09 %	5,91 %
Alkohol + Äther	—	0,9 %	0,9 %	—	1,76 %	—	1,76 %

Aus dieser Tabelle folgt:

1. Äther löst aus Gerste quantitativ nicht bestimmbare Mengen, aus Malz nur einen geringen Teil an organischen Phosphorverbindungen.

2. Alkohol (96 Vol.-%) eignet sich besser als Lösungsmittel; er löst in der Gerste weniger organische Phosphorverbindungen als im Malze und steht darin gerade im Gegensatz zu Wasser, das in der Gerste mehr Phosphorverbindungen

löst als im Malze. Es ist dabei bemerkenswert, daß trotz gleich langer Extraktionsdauer und unter vollständig gleichen Bedingungen die Mengen der gelösten organischen Phosphorverbindungen in ziemlich großen Grenzen schwanken, und zwar sowohl bei der Gerste, als auch beim Malze.

3. Von Alkohol werden bedeutend mehr organische Phosphorverbindungen gelöst als von Äther.

4. Ein Gemisch von 2 Teilen Alkohol und 1 Teil Äther kann als Lösungsmittel für organische Phosphorverbindungen nicht Verwendung finden. Es wird von dieser Mischung im Malze etwas mehr gelöst als in der Gerste.

Um Material zu einer qualitativen Analyse des Extraktionsrückstandes zu erhalten, wurden je 40 g 28 Stunden lang in der angegebenen Weise extrahiert. Es konnte neben etwas Eiweißsubstanz (Hordein?) nur Lecithin nachgewiesen werden.

IX. Zusammenstellung sämtlicher Resultate.

Aus der vorliegenden Arbeit ergeben sich folgende Resultate:

1. Zu einer möglichst vollständigen Extraktion der Phosphorverbindungen in der Gerste und im Malze muß Wasser von gewöhnlicher Temperatur 18 Stunden lang einwirken. Nach dieser Zeit kommen die enzymatischen Prozesse zu einem gewissen Stillstande.

2. Das Malz enthält prozentuell nicht mehr wasserlösliche Phosphorverbindungen als die Gerste.

3. Die Phosphorverbindungen der Gerste sind teils anorganischer, teils organischer Natur. Als anorganische Phosphorverbindungen treten solche an Alkalien gebunden auf.

4. Bei der Extraktion der Phosphorverbindungen der Gerste mit Wasser spielen enzymatische Prozesse eine Rolle, indem durch Spaltung aus organisch gebundenen Phosphorverbindungen durch Ammoniak fällbare anorganische gebildet werden.

5. Durch Einmaischen der Gerste wird die Enzymwirkung begünstigt; man erhält mehr lösliche Phosphorverbindungen als durch eine einfache Wasserextraktion.

6. Auch das Malz enthält die Phosphorverbindungen in einer Form, die teils organisch teils anorganisch ist. Die anorganische Phosphorsäure tritt auch hier an Alkalien gebunden auf; außerdem ist noch an Calcium bzw. Magnesium gebundene vorhanden.

7. Dieser Unterschied im Malze gegenüber der Gerste wird durch das Keimen bedingt.

8. Bei der Wasserextraktion werden auch im Malze durch enzymatische Prozesse aus organisch gebundenen Phosphorverbindungen anorganische Phosphate gebildet.

9. Durch Einmaischen von Malz werden ungleich der Gerste nicht mehr Phosphorverbindungen gelöst, als durch eine Extraktion mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

10. Der Alkoholextrakt enthält mehr organische Phosphorverbindungen als der Ätherextrakt.

11. Das Malz liefert mehr alkohollösliche, phosphorhaltige Verbindungen als die Gerste.

X. Anhang.

Vorliegende Arbeit war bereits abgeschlossen, als W. Windisch und W. Vogelsang ihre Abhandlung:[1]) „Über die Art der Phosphorsäureverbindungen in der Gerste und deren Veränderungen während des Weich-, Mälz-, Darr- und Maischprozesses“ veröffentlichten. Auch dort konnte festgestellt werden, daß enzymatische Prozesse beim Lösen der Phosphorsäureverbindungen eine Rolle spielen: dagegen haben sich in beiden Arbeiten wesentliche Unterschiede ergeben in bezug auf den Umfang dieser fermentativen Wirkungen.

Nach Windisch u. Vogelsang sind alle durch Extraktion mit Wasser in Lösung zu bringenden anorganischen Phosphate ursprünglich organischer Natur, indem das Wasser bei der Extraktion hydrolysierend wirken soll. Sie kommen deshalb zu dem Ergebnisse: Die Gerste enthält keine anorganische Phosphorsäure. Dem gegenüber konnte ich feststellen, daß die

[1]) Wochenschrift für Brauerei, XXIII. Jahrgang, Nr. 40/41.

in Wasser lösliche Phosphorsäure doch teilweise anorganischer Natur sein muß, und zwar ist sie an Alkalien gebunden. Dagegen ist die an Calcium bzw. Magnesium gebundene Phosphorsäure in der Tat aus organischen Phosphorverbindungen durch Hydrolyse mittels Wasser entstanden.

Ein wesentlich anderes Ergebnis wurde weiter bei der Bestimmung der Phosphorverbindungen in derjenigen Würze erhalten, die nach dem Laboratoriums-Maischverfahren hergestellt worden war.

Während nach Windisch u. Vogelsang die Gesamtmenge der angeblich organisch gebundenen Phosphorsäure des Malzes der Praxis als anorganische Phosphate in die Würze übergehen soll, haben meine Versuche ergeben, daß beim Maischen von sowohl im Laboratorium als auch in der Praxis hergestelltem Malze nicht mehr Phosphorverbindungen in Lösung gehen als bei der wäßrigen Extraktion. Für das im Laboratorium hergestellte Malz haben Windisch und Vogelsang allerdings ein ähnliches Verhalten beobachtet, und sie bringen diesen Unterschied gegenüber dem Malz der Praxis mit der Art der Belichtung bei der Keimung in Zusammenhang.